Министерство образования и науки Российской Федерации Кубанский государственный университет Научный совет РАН по физике конденсированного состояния Российский фонд фундаментальных исследований Академия инженерных наук им. А.М. Прохорова

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Материалы XXIV международной конференции

Краснодар 2018 Организационный комитет:

В.А. Исаев (*председатель*), Mikhail G. Brik, Yu.V. Orlovskii, D. Richter, С.С. Ануфрик, Е.В. Жариков, В.Б. Кравченко, Г. П. Яблонский, М.Г. Барышев, Н.М. Богатов (зам. председателя), Е.П. Чукалина, А.В. Шестаков, Н.А. Яковенко, Е.Н. Тумаев, Б.В. Игнатьев, С.А. Аванесов, А.В. Лебедев

О-627 Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXIV Междунар. науч. конф. (под науч. ред. В.А. Исаева, А.В. Лебедева) – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2018. – 372 с. – 500 экз.
 ISBN 978-5-6041274-0-7

Настоящее издание содержит материалы XXIV Международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», посвященные современным исследованиям в области физики конденсированного состояния. Рассматриваются вопросы, связанные с теоретическими и экспериментальными аспектами синтеза оптических материалов, их люминесцентных, генерационных, парамагнитных и нелинейных свойств.

Адресуются специалистам в области физики конденсированного состояния, преподавателям, магистрантам и аспирантам высших учебных заведений.

Конференция проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, ООО НПЦ «ЭЛС-94» (г. Москва), Промышленной группы "Тегас" г. Краснодар.

УДК 538.9 ББК 22.34

ISBN 978-5-6041274-0-7

©Кубанский государственный университет, 2018

КОМПОЗИТНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ЛАЗЕРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ИАГ:Сг/ИАГ:Nd.

В.В.Балашов¹, Ю.Л. Копылов¹, <u>В.Б. Кравченко</u>¹, К.В. Лопухин¹, К.А. Полевов^{2,3}, Е.А. Чешев^{2,3}, И.М. Тупицын^{2,3}

¹ Фрязинский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН; Россия, 141190, г. Фрязино, пл. Введенского, д. 1; тел 8(496)5652649, факс 8(496)565-24-07, e-mail: vbk219@ire216.msk.su. ² ФИАН им. П.Н.Лебедева РАН Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 53 ³ НИЯУ МИФИ, Россия, 115409, г. Москва, Каширское ш., 31

В середине 80х годов 20 века было найдено, что в ряде активированных неодимом и хромом кристаллов оксидных гранатов наблюдается эффект самомодуляции лазера, что было связано с наличием в кристаллах сложных комплексов, в состав которых входят ионы хрома с зарядом 4+. Комплекс обладает высокой стабильностью, на основе кристаллов И ΓCΓΓ (гадолиний-галиий-скандиевый гранат) с этим комплексом был пассивный эффективный модулятор излучения создан неодимовых лазеров (первые ссылки в [1]). Это вскоре позволило создавать высокоэффективные миниатюрные лазеры на элементах из таких кристаллов граната с высокой выходной мощностью модулированных импульсов. С тех пор появилось несколько десятков работ, в которых описывалось получение различных монокристаллов с четырехзарядным хромом, свойства и особенности лазерной генерации кристаллов, содержащих такие элементы. В работе [2] было показано, что керамические элементы ИАГ:Сг:Nd имеют характеристики не хуже, чем кристаллы, a получение аналогичные композитных элементов технологически удобнее. керамических чем кристаллических элементов, так что это стимулировало развитие работ по получению и исследованию таких элементов.

Поскольку такие элементы можно использовать В минилазерах с высокой выходной мощностью импульса, ΜЫ решили разработать стандартизованную методику получения элементов стержней, содержащих композитных В виде В основной генерирующей части иттрий-алюминиевый гранат ИАГ с ионами неодима и в «затворной» части ИАГ с ионами хрома (для чего необходимо введение четырехвалентного компенсаторов заряда – оксидов двухвалентных ионов Са и Mg). Методика получения лазерной керамики была довольно подробно описана нами ранее [3]. В качестве исходного оксида использовался материал фирмы иттрия «Ланхит». (Sumitomo Использовались коммерческий оксид алюминия Chem.), оксид неодима в генерирующей части композита (обычно около 1 ат.%), оксиды кальция и магния (в качестве спекающих добавок, в сумме около 0,5 вес.%, эти двухвалентные оксиды необходимы также для изменения заряда ионов хрома с +3 до +4) и оксид трехвалентного хрома (0,1 ат.%) для «затворной» части композита. Оксиды смешивались и обрабатывались в шаровой мельнице в течение 15 часов с использованием алундовых шаров диаметром 0,5 мм и безводного спирта в качестве дисперсной среды. После помола и последующей сушки в течение 48 часов 50 °С порошки протирались через сито 200 при меш. прокаливались для удаления летучих соединений при 1000 °С в течение 5 часов и затем компактировались. Сначала происходило прессование одноосное при 59 MPa В прессформе ИЗ нержавеющей стали, затем образцы подвергались одноосному изостатическому прессованию при 250 МРа для получения пластинок диаметром 10 мм. Эти заготовки отжигались при 1000 °С в течение 5 часов для удаления остаточных летучих составляющих и спекались при 1840 °С в течение 8 часов в вакуумной печи с вольфрамовым нагревателем при давлении 10 ⁴Па, что давало керамику ИАГ с теоретической плотностью. Спеченные образцы затем отжигались при 1400 °С в течение 10 часов для удаления вакансий кислорода и перевода Сг³⁺ в Сг⁴⁺. На рис. 1 показан общий вид таких композитных элементов.



Рис. 1. Общий вид композитных лазерных элементов ИАГ:Nd³⁺/ИАГ:Cr⁴⁺

На рис. 2 приведен фрагмент композитного элемента, показывающий его структуру, на рис. 3 и 4 – спектры поглощения участков элемента с ионами неодима и с ионами Cr⁴⁺.



Рис. 2. Структура композитного элемента ИАГ:Nd³⁺/ИАГ:Cr⁴⁺





Рис. 4. Спектр пропускания ИАГ:Cr⁴⁺ части композитного элемента

В схеме с продольной диодной накачкой выполнены измерения порогов генерации, длительности и энергии импульса, среднего количества импульсов генерации, приходящихся на импульс накачки, средней мощности ОДИН генерации И эффективности, равной отношению мощности генерируемого излучения к поглощенной мощности накачки. Проводилось сравнение результатов для композитных элементов и для лазеров пассивными Cr⁴⁺:YAG-затворами из керамики с отдельными японской фирмы Konoshima Chem. Со На всех исследованных Nd³⁺:YAG/Cr⁴⁺:YAG керамических образцах композитных Эффективность генерации элементов получена генерация. несколько ниже, чем в варианте керамического затвора с АЭ на основе эталонной керамики Konoshima Chem. Co., и варьирует от образца к образцу. Это, очевидно, свидетельствует о наличии остаточных пор в экспериментальных образцах композитных керамических элементов, так ЧТО требуется некоторая корректировка технологической методики. Измеренная эффективность эффективности близка К лазера С кристаллическим ПЗ и активным элементом на основе эталонной керамики Konoshima Chem. Co.

Авторы признательны В.В.Пантелееву за неоценимую помощь при проведении экспериментов.

Литература

1.Е.В. Жариков, А.М. Забазнов, А.М. Прохоров, А.П. Шкадаревич, И. А. Щербаков. Квантовая электроника, 1986, т.13. № 11, с. 2347–2348.

2. K.Takaichi, J. Lu, T. Murai, T. Uematsu, A. Shirakawa, K. Ueda, H. Yagi, T.Yanagitani, A. A. Kaminskii. Japanese Journal of Applied Physics, Volume 41, Part 2, Number 2, p. L.96-98.

3. В.В. Балашов, Ю.Л. Копылов, В.Б. Кравченко, К.В. Лопухин, В.В. Шемет. Материалы XXII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 18 - 24 сентября 2016 г. КубГУ, Краснодар, с. 41-47.

Abstract. Composite ceramic laser elements including 2 parts (one yttrium aluminum garnet YAG doped with Nd ions, to obtain laser action at 1,06 mcm, the other one YAG doped with Cr4+ acting as passive shutter to obtain short generation pulses with high intensity) were fabricated by usual oxide laser ceramics technology using mixture of Y and Al oxides, Ca and Mg oxides as sintering aids, Cr2O3 for the shutter part of the element and Nd2O3 for active lasing part of the element. Physical properties of the elements were investigated. All composite elements gave laser action under laser diode longitudinal pumping. Generation thresholds, pulse duration and energy, mean quantity of generation pulses during one pumping pulse, mean generation energy and laser efficiency equal to the ratio of absorbed pumping power to the laser energy obtained were determined. The efficiency was lower as compared with similar lasing system where separated YAG:Cr4+ shutters made of Japanese Konoshima Chem. Co. ceramics were used. This indicates probably on the presence of some residual pores on the border between lasing and shutter parts of the composite elements and needs some improvements in the composite elements ceramics fabrication before their application in commercial chip lasers.

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ИНВАРИАНТНОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА НАНОЗВЕЗДАМИ

С.В. Зарьков¹, <u>Ю.А. Аветисян</u>¹, А.Н. Якунин¹, Г.Г. Акчурин^{1,2}, В.В. Тучин^{1,2,3}

¹Институт проблем точной механики и управления РАН, Россия, 410028, Саратов, ул. Рабочая 24, телефон (8452)221693, Email yuaavetisyan@mail.ru, szarcov@gmail.com, ANYakunin@mail.ru ²Capamoвский национальный исследовательский государственный университет, Россия, 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, телефон (8452) 210722, Email tuchinvv@mail.ru ³Национальный исследовательский Томский государственный

университет, Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 36, телефон +7(904)2419710, Email tuchinvv@mail.ru

B плазмонно-резонансные последнее время золотые нанозвезды стали представлять особый интерес как новый тип металлических наночастиц, используемых в различных областях лазерной медицины и биофотонки, включая оптопорацию и трансфекцию клеток [1]. Преимущество их применения состоит в высоком поглощении в ближнем ИК-диапазоне и низкой ориентационной поляризационной чувствительности И ПО сравнению с наностержнями. В противоположность анизотропии поглощения света наностержнями, в данной статье посредством численного моделирования мы показываем, что интегральное значение мощности, поглощенной нанозвездой с регулярно расположенными идентичными лучами, является инвариантным по отношению к пространственной ориентации нанозвезды.

Численное моделирование было выполнено в пакете Comsol Multiphysics 5.1. В нашей задаче плоская линейно поляризованная электромагнитная волна ближнего ИК диапазона (λ =1064 нм) рассеивалась на модели золотой нанозвезды, представляющей собой ядро (шар) диаметром D=28 нм с прикрепленными к нему полусфероидами с длиной большой

полуоси l=22 нм и аспектным отношением 7/1. Ниже рассматриваются модели нанозвезды с числом полусфероидов (лучей) 6 и 12. Нанозвезда была окружена водой с показателем преломления $n_{\rm H2O}=1.33$, действительная и мнимая части показателя преломления золота принимались равными $n_{\rm Au}=0.26$ и $k_{\rm Au}=6.96$, соответственно [3].

Рис. 1 иллюстрирует распределение плотности поглощенной мощности на поверхности двух моделей нанозвезды с числом лучей 6 и 12 при интенсивности падающего излучения 1 Вт/см².



Рис. 1. Поверхностное распределение плостности поглощенной мощности для разных моделей нанозвезды с размерами *D*=28 нм, *l*=22 нм. Облучающая световая волна, распространяющаяся в положительном направлении оси *x*, линейно поляризована вдоль оси *z* (направление вектора поляризации указано на рисунке стрелкой). Фрагменты а и б соответствуют двум моделям с 6 и 12 эквидистантно по углу ориентированными лучами

Численный расчет для модели с 12 лучами был выполнен при изменении ориентации звезды в пределах полного телесного угла. Это приводило К перераспределению поглощенной между различными лучами, но мощности практически не W влияния оказывало на значение полного поглощения (вариации W не превышали 0.05%).



Рис. 2. Поверхностное распределение плостности поглощенной мощности для модели нанозвезды с 6 лучами – той же, что и на фрагменте а) Рис. 1.

Нанозвезда облучается световой волной, распространяющейся в положительном направлении оси х и линейно поляризованной в плоскости уг (направление вектора поляризации указано на рисунке стрелкой). Угол между осью z и вектором поляризации составляет: а – 0°, б – 22.5°, в – 45°

лучами продемонстрировала аналогичное Модель С 6 поведение. Рис. 2 иллюстрирует поверхностное распределение объемной плотности поглощенной мощности при трех различных ориентациях вектора поляризации падающего света относительно оси z. Как можно видеть из этого рисунка, иллюстрирующего перераспределение поверхностной существенное плотности поглощенной мощности между отдельными лучами звезды, поглощенной значение полной мощности при различных ориентациях вектора поляризации остается практически неизменнным.

Таким образом, для рассмотренных моделей нанозвезды интегральное поглощение инвариантно по отношению К пространственной ориентации наночастицы. Это особенно важно для коллоидных применений, где ориентация частиц является случайной. Данный аспект должен быть принят во внимание, как преимущество нанозвезд перед другими видами металлических плазмонно-резонансных частиц. обладающими не ориентационной инвариантностью поглощения, такими как. например, наностержни [4].

Литература

1. O Bibikova et al "Shape-dependent interaction of gold nanoparticles with cultured cells at laser exposure," Laser Phys. Lett. 14, 055901 (5pp) 2017.

2. <u>R. Palankar</u> et al "Nanoplasmonically-Induced Defects in Lipid Membrane Monitored by Ion Current: Transient Nanopores versus Membrane Rupture," Nano Lett. 14, pp. 4273–4279 2014.

3. Johnson P B and Christy R W 1972 Phys. Rev. B 6 4370

4. Liu, K. et al. Teoretical Comparison of Optical Properties of Near-Infrared Colloidal Plasmonic Nanoparticles. Sci. Rep. 6, 34189; doi: 10.1038/srep34189 (2016).

Abstract. The integrated absorption of laser radiation by a plasmon resonant gold nanostar is studied using computer modeling. It is shown that the integral value of the absorbed power for a nanostar does not depend on its spatial orientation in relation to illuminating laser field direction of propagation and polarization state.

ИМПУЛЬС ОТДАЧИ ФОТОНА В РЕЗОНАНСНОЙ АТОМНОЙ СРЕДЕ С УЧЕТОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ

<u>Ю.А. Аветисян¹</u>, В.А. Малышев², Е.Д. Трифонов³

¹Институт проблем точной механики и управления РАН, Россия, 410028, Саратов, ул. Рабочая 24, meлeфон (8452)221693, Email yuaavetisyan@mail.ru ² Zernike Institute for Advanced Materials, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, The Netherlands meлeфoн (+3150)8508131, Email v.malyshev@rug.nl ³Российский государственный педагогический университет им. A.И. Герцена, Россия, 191186, С.-Петербург, Мойка 48, meлeфoн (812)3144885, Email thphys@herzen.spb.ru

В настоящей работе сообщается о результатах моделирования на микроскопическом уровне эксперимента [1] по измерению импульса отдачи фотона в дисперсионной среде с помощью интерферометра Рамсея (Ramsay). Исследования подобного рода актуальны в настоящее время, в частности, в квантовой метрологии для определения отношения постоянной Планка h к массе атома m, а также константы сверхтонкой структуры α [2]. В качестве дисперсионной среды рассматривается бозе-эйнштейновский конденсат (БЭК) разреженного атомарного газа ⁸⁷Rb, подверженный воздействию резонансного лазерного света.

Наш подход к описанию взаимного рассеяния лазерного света и атомов БЭК изложен в работе [3]. Упрощенная теория эксперимента [1], в которой БЭК рассматривался как идеальный атомарный газ, опубликована в наших недавних работах [4, 5]. Здесь мы обобщаем [4, 5] на случай слабо неидеального бозегаза, т.е. для условий, существенно приближенных к таковым в эксперименте [1]. Математическую основу нашего подхода составляет связанная система полуклассических уравнений Максвелла для поля и уравнения Шредингера для атомной подсистемы в приближении Гросса-Питаевского [6].

Использованный нами формализм позволил количественно описать закономерности, выявленные в эксперименте [1]: диспер-

сионную зависимость импульса отдачи фотона от знака отстройки лазера от атомного резонанса вследствие дисперсии показателя преломления и влияние неидеальности конденсата на импульс отдачи фотона в среде. Последнее заключается в сдвиге дисперсионной кривой на величину, пропорциональную константе взаимодействия атомов. В дополнение к этому, наш подход позволяет вычислять функцию распределения импульса фотона, его ожидаемое значение и среднеквадратичное отклонение, что невозможно при феноменологическом рассмотрении проблемы.

Полученные результаты следует учитывать при теоретическом описании прецизионной атомной интерферометрии и лазерного манипулирования холодными атомами.

Литература

1. G. K. Campbell *et al.*, "Photon recoil momentum in dispersive media," Phys. Rev. Lett. **94**, 170403-1-4 (2005).

2. S. Gupta *et al.*, "Contrast interferometry using BECs to measure h/m and α ," Phys. Rev. Lett. **89** 140401 (2002).

3. Ю.А. Аветисян, Е.Д. Трифонов, "К теории рассеяния света бозе-эйнштейновским конденсатом разреженного газа," УФН **185**, 307-315 (2015).

4. Yu.A. Avetisyan, V.A. Malyshev and E.D. Trifonov, "Photon recoil momentum in a Bose–Einstein condensate of a dilute gas," J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **50**, 085002 (2017)

5. Ю.А. Аветисян, В.А. Малышев, Е.Д. Трифонов, "Дисперсия импульса отдачи фотона при рассеянии света на БЭК," Материалы XXIII международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 17 – 23 сентября 2017г., КубГУ, Краснодар, С. 7 – 10.

6. L. P. Pitaevskii, S. Stringari, *Bose Einstein Condensation* (Clarendon Press Oxford, 2003).

Abstract. We theoretically investigate the effect of inter-atomic interaction on the photon recoil momentum in a BEC of a dilute atomic gas.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТУННЕЛЬНОЙ ЭМИССИИ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ ХОЛОДНОГО КАТОДА

Н.П. Абаньшин^{1,2}, <u>Ю.А. Аветисян²</u>, Г.Г. Акчурин^{2,3}, Г.Г. Акчурин (мл)^{2,3}, А.Н. Якунин²

¹ООО «Волга - Свет», Россия, 410052, Саратов, пр. 50 лет Октября, 101, телефон (917)2096773, Email npabanshin@mail.ru ²Институт проблем точной механики и управления РАН, Россия, 410028, Саратов, ул. Рабочая 24, телефон (8452)221693, Email yuaavetisyan@mail.ru, ANYakunin@mail.ru ³ Саратовский национальный исследовательский государственный университет, Россия, 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, телефон (8452) 210722, Email akchuringg@mail.ru, buhanka@list.ru

Влияние сильного электростатического поля на эмиссию электронов из холодных катодов, выполненных из металла и/или полупроводниковых пленок, остается недостаточно детально исследованным. Возможность существования в этом режиме как автоэмиссионного (темнового) тока. туннельного так И туннельного фототока, возникающего при энергии облучающих фотонов меньше работы выхода электрона ИЗ эмиттера, перспективно для создания нового класса электронных И фотонных приборов, широкополосных В частности _ фотосенсоров с повышенной чувствительностью в диапазоне от ИК. В планарных УФ до многоэлектродных структурах, описанных подробно работе [1], В использовалась алмазоподобная (АПУ) углерода наноразмерной пленка Хотя теоретическая толшины. трактовка влияния углеродосодержащих покрытий на характеристики рассматривалась автоэмиссионного тока целом ряде В например, [2, исследований (см., 3] И цитируемую там уточненный анализ влияния литературу), ЭТОГО остается актуальным и составляет цель настоящей работы.

Туннельная эмиссия электронов в вакуум из композитной структуры «металл-АПУ» рассмотрена как последовательность трёх процессов: туннельное преодоление потенциального барьера на границе «металл-АПУ», дрейфовый перенос зарядов в объёме плёнки и преодоление потенциального барьера на внешней границе «плёнка-вакуум». Схемы энергетических уровней и процессов туннелирования электронов при приложенном внешнем электростатическом поле без облучения и в условиях облучения представлены на Рис. 1а и 16, соответственно.



Рис. 1. Схемы энергетических уровней и туннельных переходов в композитной структуре «молибденовый катод с нанесенной АПУ»: а – без облучения («темновой» режим); б – при облучении лазерным светом с частотой v

Основные уравнения описываемой модели формулируются в виде:

$$J = 4.25 \times 10^{-13} \cdot (n_0 + n_j) \exp\left[-6.85 \frac{x^{3/2}}{F} \vartheta(y')\right], \tag{1}$$

$$n_{0} = N_{c} \exp(-\frac{E_{g}}{2kT}), \ n_{j} = J_{FN}(F/\varepsilon,q)/(eU), \ y' = 1.2[\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1}F]^{1/2}/x, \ (2)$$
$$J_{FN}(F,\varphi) = 1.54 \times 10^{8} \frac{F^{2}}{\varphi} \exp\left[-6.85 \frac{\varphi^{3/2}}{F} \vartheta(y)\right], \ y = 1.2F^{1/2}/\varphi. \ (3)$$

Здесь *J*, J_{FN} – плотности эмиссионного тока (A/cм²), *F* – напряжённость локального поля (B/нм); $N_{\text{c}} = 2.51 \cdot 10^{19} \text{ T/300 (см}^{-3})$ – концентрация свободных электронов в зоне проводимости; Е_g – ширина запрещённой зоны углеродной плёнки; *х* – электронное сродство (эВ), *q* –высота потенциального барьера при эмиссии электронов из металла в плёнку (эВ); *k* – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура (К); U – пороговое значение дрейфовой скорости электронов в плёнке (см/с); е -заряд эллиптическая Нордгейма электрона, ϑ функция ОТ v', ε _ диэлектрическая безразмерных аргументов v И постоянная материала плёнки.

Измерения туннельного эмиссионного тока *I* в «темновом» режиме для фотодиода с молибденовым катодом, покрытым АПУ толщиной 20 нм и без этого покрытия, и соответствующие расчеты плотности тока *J* представлены на Рис. 2.



Рис. 2. а – экспериментальные ВАХ, б – расчет согласно уравнениям (1) – (3) при параметрах: x=2.1 эВ, q=1.2 эВ, $N_c=2.5\cdot10^{17}$ см⁻³, $E_g=2.4$ эВ, $T=300^{0}$ К, $U=10^{7}$ см/с, $\varepsilon=4.7$. F_0 и F – напряжённость внешнего и локального поля, соответственно

Результаты расчёта (рис. 2б) согласуются качественно с экспериментом (рис. 2а). В частности, в области сравнительно малых значений напряженности поля туннельный ток из молибденового катода превышает ток из такового с АПУ, а при высокой напряженности поля наблюдается обратная картина.

При облучения эмиттера фотонами с энергией больше $E_{\rm g}$ плёнки в ней растёт дополнительная к равновесной концентрация фотоэлектронов в зоне проводимости. Для их выхода в вакуум

требуется преодолеть барьер высотой χ или меньше ($\chi - (hv-E_{\sigma})$). фотоны Также, через плёнку прошедшие поглощаются электронами молибдена, генерируя неравновесные («горячие») фотоэлектроны. Их время жизни определяется внутризонной пикосекундного масштаба. В релаксацией поле c напряжённостью F неравновесные фотоэлектроны с энергией фотонов hv > E_g/2 с вероятностью 1 преодолевают барьер «металл-плёнка». Далее – существует вероятность их дрейфа сквозь плёнку с последующей эмиссией в вакуум.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 16-19-10455.

Литература

1. Абаньшин Н.П., Аветисян Ю.А., Акчурин Г.Г., Логинов А.П., Морев С.П., Мосияш Д.С., Якунин А.Н. *Письма в ЖТФ*, 42, Вып. 10, С. 25 (2016).

2. Nasyrov K.A., Gritsenko V. A. Charge transport in dielectrics via tunneling between traps J. of Applied Phys., **109**, 093705 (2011).

3. Давидович М.В., Яфаров Р.К. Автоэмиссионная шахматная структура на основе алмазографитовых кластеров. ЖТФ, **88**, Вып. 2, С. 283 (2018).

Abstract. A scheme is proposed for modeling tunnel autoemission and tunnel photoemission from a cold composite cathode "metal-DLC film".

ПЕРВОЕ НАБЛЮДЕНИЕ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ В СИНТЕТИЧЕСКОМ ФОРСТЕРИТЕ Mg₂SiO₄:Ho³⁺

Е.П. Чукалина¹, М.Н. Попова¹, Е.В. Жариков², К.А. Субботин²

¹Институт спектроскопии Российской Академии Наук, 108840 г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, 5 ²Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва 119991, Россия echukalina@isan.troitsk.ru

Кристаллы, активированные трехвалентными редкоземельными (РЗ) ионами, обладающими ап-конверсионной люминесценцией, например, Ho³⁺, Tm³⁺, Pr³⁺ и др., представляют интерес как активные среды твердотельных ап-конверсионных лазеров видимого диапазона с оптической накачкой лазерными ИК-диапазона. ближнего Самыми известными диодами которых наблюдается соединениями, В самоорганизация примесных ионов в димеры и достаточно высокая эффективность ап-конверсионной люминесценции, являются монокристаллы сложных бромидов CsCdBr₃, легированные РЗ ионами или ионами Cr³⁺

Образование примесно-вакансионных ассоциатов характерно и для кристаллов форстерита Mg₂SiO₄. Форстерит принадлежит к группе оливина и является крайним членом непрерывного изоморфного ряда форстерит-фаялит (Mg2SiO4 -Кристаллическая решетка форстерита Fe2SiO4). имеет ромбическую симметрию с пространственной группой Pbnm. Идеализированная структура форстерита состоит ИЗ гексагональной плотной упаковки атомов кислорода, в которой половина октаэдрических пустот занята атомами магния, одна восьмая тетраэдрических пустот – атомами кремния. Ионы Mg²⁺ кристаллографически неэквивалентных ДВУХ находятся В позициях (М1 и М2). Кристаллическое поле (КП) в позиции М1 симметрию с точечной триклинную группой C_i. имеет Кислородное окружение Mg²⁺ в позиции M2 характеризуется зеркальной плоскостью симметрии, перпендикулярной оси с,

точечная группа симметрии центра - C_s . Несмотря на то, что в основе структуры лежит плотнейшая упаковка атомов кислорода, все полиэдры сильно искажены. Вероятной причиной этого может быть кулоновское отталкивание ионов Mg^{2+} в цепочке. С точки зрения практических применений форстерит представляет значительный интерес для фотоники. Кристаллы форстерита Mg_2SiO_4 , легированные ионами хрома, известны как активная лазерная среда ИК-диапазона для создания перестраиваемых лазеров и лазеров, излучающих ультракороткие импульсы.

Свойства форстерита, легированного РЗ ионами, изучены в меньшей степени. Между тем, эти соединения могут быть использованы в новой практической области – квантовой информатике. В частности, рассматриваются возможности применения РЗ ионов и их димеров в кристаллических матрицах для построения элементов квантового компьютера, в том числе оптической квантовой памяти [1].

Структура примесных центров, образованных различными ионами гольмия в синтетическом форстерите, была изучена методом высокочастотной и стандартной ЭПР спектроскопии [2]. В работе [2] была обнаружена высокая самоорганизация трехвалентных ионов гольмия в димеры при гетеровалентном замещении РЗ ионами ионов двухвалентного магния в процессе роста кристаллов из расплавов, что приводит к существенному превышению концентрации димеров концентрацией над одиночных ионов. Предложенные структуры димерных центров состоящие из двух РЗ ионов, замещающих ионы Mg²⁺ в позициях М1 или М2 с магниевой вакансией между ними [2], были подтверждены оптическими исследованиями и сравнением с энергетической структурой уровней иона Ho³⁺, полученной из расчета по теории кристаллического поля [3]. Сверхтонкая структура (СТС) в оптических спектрах примесного иона Но³⁺ в синтетическом форстерите не была обнаружена. Между тем, анализ формы спектральных линий, относящихся к *f-f* переходам имеющих разрешенную СТС, ионе, может в P3 дать информацию дополнительную 0 структуре РЗ-центра И исследование искажениях. Так, ранее локальных CTC В спектрах кристаллов CsCdBr₃:Pr³⁺ позволило оптических

установить наличие низкосимметричного возмущения в гамильтониане кристаллического поля для иона Pr³⁺ [4].

Исследуемые кристаллы выращены методом Чохральского в слабой окислительной атмосфере ($N_2 + 2$ об. % O_2). Прямое измерение концентрации ионов Ho³⁺ в кристаллах с помощью рентгено-спектрального микроанализа показало, что эти концентрации не превышают 0.1 вес. %.

Методом оптической спектроскопии был исследован образец, обозначенный №1 в работе [2]. Оптически прозрачный образец имел форму, близкую к цилиндрической, с диаметром длиной 10.4 MM. Спектры пропускания около СМ И 1 $Mg_2SiO_4:Ho^{3+}$ зарегистрированы монокристалла при температурах 5-10 К в спектральной области 6000-9000 см⁻¹ с разрешением 0.01 см⁻¹ с помощью фурье-спектрометра высокого разрешения Bruker IFS 125HR. Низкотемпературные измерения проведены с использованием оптического криостата замкнутого Cryomech ST430. Излучение цикла источника не было Образец устанавливался поляризовано. криостате таким В образом, что свет проходил вдоль оси а.



Рис. 1. Линия пропускания в области перехода ${}^{5}I_{8} \rightarrow {}^{5}I_{6}$ в примесных ионах Ho³⁺ в Mg₂SiO₄

На рис. 1 представлена линия пропускания в области перехода ${}^{5}I_{8} \rightarrow {}^{5}I_{6}$ в ионах Ho^{3+} . Разрешенная СТС линии в исследуемой спектральной области состоит из 8 практически эквидистантных компонент, которые разделяются по интенсивности на две «четверки». Относительная интенсивность

этих двух «четверок» зависит от ориентации образца. Отметим, что подобный характер СТС на основе анализа ЭПР данных отнесен к одиночному иону Ho³⁺, который замещает ион Mg²⁺ в позиции М2 (центр 1) [2]. СТС штарковских уровней одиночного иона Ho³⁺ в позиции M2 может быть описана в приближении магнитодипольного сверхтонкого взаимодействия И предположения более высокой точечной группы симметрии позиции C_{3v} . Дублетные уровни Γ_3 иона Ho^{3+} в Mg_2SiO_4 расщепляются магнитодипольным сверхтонким взаимодействием эквидистантных подуровней. Наблюдаемый 8 на неэквидистантный характер СТС линий обусловлен влиянием низкосимметричной компоненты кристаллического поля C_s на ИОН ГОЛЬМИЯ, приводит ЧТО увеличению примесный К центрального интервала в сверхтонкой структуре, подобно тому как это описано в наших более ранних работах [4, 5]. Полученные из оптических спектров данные находятся в полном согласии со схемой сверхтонкого расщепления основного квазидублета иона Но³⁺ в одиночной позиции M2 (центр 1) [6].

Литература

1. S. A. Moiseev, V. F. Tarasov, B. S. Ham. // J.Opt. B: Quantum Semiclass Opt. 2003. V. 5, P. S497.

2. А. В. Гайстер, Е. В. Жариков, А. А. Коновалов, К. А. Субботин, В.Ф. Тарасов. // Письма в ЖЭТФ. 2003. Т.77, Вып. 11, С. 753.

3. A.A. Konovalov, D.A. Lis, B.Z. Malkin, S.I. Nikitin, K.A. Subbotin, V.F. Tarasov, E.N. Vorobieva, E.V. Zharikov, and D.G. Zverev. // Appl. Magn. Reson. 2005. V.28, P. 267.

4. M.N.Popova, E.P.Chukalina, B.Z.Malkin, E.Antic-Fidancev, P.Porcher, and J.P.Chaminade. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63, 075103.

5 Agladze, M.N. Popova, G.N. Zhizhin, V.J. Egorov, M.A. Petrova// Phys. Rev. Lett. 1991. V.66, P. 477.

6. В.Ф. Тарасов, З.Б. Зарипов, Н.К. Соловаров, А.А. Суханов, Е.В. Жариков. // Письма в ЖЭТФ. 2011. Том 9, С. 312.

Abstract. We report the first observation of the resolved nuclear hyperfine structure in the ${}^{5}I_{8} \rightarrow {}^{5}I_{6}$ infrared transitions of Mg₂SiO₄:Ho³⁺. The peculiarities of the hyperfine structure in optical spectra are discussed.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ПРОТОНАМИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 83 К НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КРЕМНИЕВЫХ СТРУКТУР

Ю.А. Агафонов², Н.М. Богатов¹, Л.Р. Григорьян¹, В.И. Зиненко², А.И. Коваленко¹, М.С. Коваленко¹, Ф.А. Колоколов¹

¹ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», Россия, 350040, г. Краснодар, Ставропольская 149, bogatov@phys.kubsu.ru

²ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, Россия, 142432, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 6, zinenko@iptm.ru

Введение

Образование радиационных дефектов влияет на физические процессы и параметры полупроводниковых приборов [1 – 3]. Радиационные дефекты в кремнии обладают электрической и рекомбинационной активностью. Увеличение их концентрации изменяет концентрацию и время жизни электронов и дырок, электрические поэтому изменяются характеристики n-p Облучение переходов [4]. полупроводниковых структур низкоэнергетическими используется протонами ДЛЯ контролируемого изменения свойств поверхностной области на глубине от 0,1 мкм до 1 мм [5]. Изучение процесса формирования радиационных дефектов при облучении протонами является актуальной проблемой физики и техники полупроводников [6 – 8].

Цель работы – изучение влияния радиационных дефектов на свойства кремниевых $n^+ - p - p^+$ структур, облученных низкоэнергетическими протонами при температуре образцов 83 К.

В работе [8] показано, что в максимуме распределения значение числа радиационных дефектов, созданных в слое n-типа проводимости протонами с энергией $E_p = 40$ кэВ, при температуре образцов $T_p = 83$ К значительно меньше, чем при T_p = 300 К. Протоны с энергией $E_p = 40$ кэВ не создают области разупорядочения. Для создания областей разупорядочения в поверхностном слое кремния n^+ -типа проводимости использована энергия протонов $E_p = 180$ кэВ, а для уменьшения вклада радиационных дефектов в области максимума их распределения облучение проводилось при температуре образцов $T_p = 83$ К.

Методика исследования

Исследовались n^+ -p- p^+ структуры из кремния, выращенного методом Чохральского, площадью 1 см², толщиной 200 мкм, с удельным сопротивлением базы p-типа $\rho = 10$ Ом·см и концентрацией равновесных дырок $p_0 \approx 10^{15}$ см⁻³, глубиной диффузионных n^+ -p и изотипного p- p^+ переходов $d_n \approx d_p \approx 0.45$ мкм. Поверхностная концентрация фосфора $N_P \approx 10^{20}$ см⁻³, бора $N_B \approx 10^{20}$ см⁻³.

Структуры облучались потоком протонов с энергией $E_p = 180$ кэВ, либо $E_p = 40$ кэВ и дозой 10^{15} см⁻² при температуре образцов $T_p = 83$ К на имплантере Extrion/Varian.

В результате разделения смещенных под действием потока образуются вакансий, протонов атомов Si И простые дефекты. Простые радиационные радиационные дефекты взаимодействуют на стадии каскадного размножения, вакансия и междоузельный остановившийся атом, около нее, могут аннигилировать, вакансии объединяются дивакансии, В тривакансии, тетравакансии и более сложные скопления [9]. Многовакансионные комплексы играют роль зародышей аморфной областей разупорядочения. фазы ИЛИ Нерекомбинировавшие междоузельные атомы Si₁ и вакансии V, а также дивакансии *W*, многовакансионные комплексы и области образовавшиеся разупорядочения, каскаде смещений, В называются первичными радиационными дефектами (ПРД) [10]. ПРД взаимодействуют между собой, с атомами кристаллической решетки, примесей и другими дефектами, образуя вторичные радиационные дефекты (ВРД).

Области разупорядочения являются наномасштабными объектами со средним радиусом менее 100 нм. Основной вклад в распределение плотности электронных состояний дают

энергетические уровни вакансионного происхождения, хаотически распределенные в пределах области разупорядочения [11].

Низкоэнергетические протоны создают дефекты в поверхностной области. На рис. 1, рис. 2 показано рассчитанное с помощью моделей [12, 13] распределение по глубине среднего числа ПРД, созданных на единице длины проективного пробега одним протоном при температуре образцов $T_p = 83$ К в кремнии n^+ -типа с концентрацией доноров $N_D = 10^{19}$ см⁻³. В расчетах учитывались потери энергии протона вследствие рассеяния на атомах и их ионизации.



Рис. 1. Распределение среднего числа ПРД, созданных на единице длины проективного пробега одним протоном с энергией $E_p = 180$ кэВ: 1 – междоузельного кремния G_{Si} , 2 – вакансий G_V , 3 – дивакансий G_W , 4 – областей разупорядочениия G_{do}

Протоны с энергией $E_p = 180$ кэВ (рис. 1) создают области разупорядочения на глубине менее 0,25 мкм в n^+ области, междоузельный кремний, вакансии, дивакансии на глубине 1,5 мкм во всей области пространственного заряда (ОПЗ) n^+ -*p*перехода с максимумом распределения, попадающим в область базы *p*-типа. Протоны с энергией $E_p = 40$ кэВ (рис. 2) не создают области разупорядочения. Атомы междоузельного кремния, вакансии, дивакансии распределены в *n*-области, где их количество превышает почти в 2 раза количество аналогичных дефектов, созданных протонами с энергией $E_p = 180$ кэВ.



Рис. 2. Распределение среднего числа ПРД, созданных на единице длины проективного пробега одним протоном с энергией $E_p = 40$ кэВ: 1 – междоузельного кремния G_{Si} , 2 – вакансий G_V , 3 – дивакансий G_W

Вольтамперные характеристики (ВАХ) кремниевых n^+-p-p^+ структур получены с помощью измерителя параметров полупроводниковых приборов ИППП-1 при температуре T = 300 К. Анализировались ВАХ, измеренные для облученных потоком протонов и необлученных структур.

Экспериментальные темновые ВАХ аппроксимировались одноэкспоненциальной моделью

$$I = I_0 \left(\exp\left\{\frac{e(U - IR_s)}{akT}\right\} - 1 \right) + \frac{U - IR_s}{R_{sh}},$$
(1)

где I_0 – обратный ток насыщения, R_s – сосредоточенное последовательное сопротивление, a – коэффициент неидеальности n-p-перехода, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, R_{sh} – шунтирующее сопротивление.

В результате аппроксимации определялись параметры I_0 , a, R_s , R_{sh} .

Спектры пропускания $T_e(\lambda)$ в ИК области измерялись при T = 300 К на спектрометре BRUKER VERTEX 70 в диапазоне 1,3÷27,1 мкм.

Коэффициент поглощения свободными носителями заряда α_c зависит от параметров полупроводникового материала и частоты излучения [14, 15]:

$$\alpha_c = \frac{1}{cnm^*\varepsilon_0} \frac{e^2 n\tau}{1+\omega^2\tau^2},$$
(2)

где n – показатель преломления света в кристалле, m^* – эффективная масса носителей заряда, n – концентрация носителей заряда, e – элементарный заряд, τ – время релаксации носителей заряда, $\omega = 2\pi v$ – частота электромагнитной волны.

Время релаксации носителей заряда т определяется механизмами рассеяния. В рассеяние носителей заряда дают вклад следующие процессы [14]: рассеяние на ионизованных примесях

$$\tau_i = \tau_0(N_i, T) \left(\frac{E}{kT}\right)^{3/2},\tag{3}$$

где N_i – концентрация ионизованных примесей, T – абсолютная температура, E – энергия взаимодействия; рассеяние на нейтральных примесях

$$\tau_n = \frac{m^{*2} e^2}{20 \cdot 4\pi \varepsilon \varepsilon_0 \hbar^3 N_0},\tag{4}$$

где N_0 – концентрация нейтральных примесей, ε – диэлектрическая проницаемость, τ не зависит явно от *E* и *T*; рассеяние на акустических фононах

$$\tau_a = \tau_{0L}(T) \left(\frac{E}{kT}\right)^{-1/2}; \tag{5}$$

рассеяние на полярных оптических фононах при $T \ll \Theta$

$$\tau_o = \tau_{0L}(T) \tag{6}$$

не зависит явно от E,

при *T* >> Θ

$$\tau_o = \tau_{0L}(T) \left(\frac{E}{kT}\right)^{1/2},\tag{7}$$

где температура Дебая в кремнии Θ =689 К. Если в рассеяние носителей заряда дают вклад все перечисленные процессы, то

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_n} + \frac{1}{\tau_a} + \frac{1}{\tau_a}.$$
(8)

Измерения коэффициента пропускания выполнялись при комнатной температуре $T = 300 \text{ K} < \Theta$, поэтому для рассеяния на полярных оптических фононах выберем формулу (6). При поглощении электромагнитной волны свободными носителями заряда $E = \hbar \omega$. Обобщая формулы (3 – 6, 8), выразим зависимость времени релаксации τ от частоты фотонов ω в виде

$$\tau(\omega) = \frac{1}{C_{n,o} + C_a \omega^{1/2} + C_i \omega^{-3/2}}.$$
(9)

Подставим (9) в (2), перейдем к зависимости от длины волны λ , используя соотношение $\omega = 2\pi c/\lambda$, где c – скорость света, тогда

$$\alpha_{c}(\lambda) = A_{0} \frac{(C_{n,o}\lambda + C_{a}\lambda^{1/2} + C_{i}\lambda^{5/2})\lambda}{\left[1 + (C_{n,o}\lambda + C_{a}\lambda^{1/2} + C_{i}\lambda^{5/2})^{2}\right]},$$
(10)

где A_0 , $C_{n,o}$, C_a , C_i – постоянные величины.

В ИК-области спектра вклад в коэффициент поглощения α кроме свободных носителей заряда дают фононы, примеси и другие дефекты. Не детализируя эти механизмы, обозначим их вклад α_{g} , тогда

$$\alpha(\lambda) = \alpha_c(\lambda) + \alpha_g. \tag{11}$$

Коэффициент пропускания

$$T(\lambda) = (1 - R(\lambda)) \exp\left\{-\int_{0}^{L} \alpha(\lambda, x) dx\right\},$$
(12)

где $R(\lambda)$ - коэффициент отражения.

Выделим поглощение свободными носителями заряда в n^+ и p^+ -областях;

$$T(\lambda) = (1 - R(\lambda)) \times$$

$$\times \exp\left\{-\int_{0}^{d_{n}}\alpha_{c}(\lambda,x)dx-\int_{0}^{L}\alpha_{g}(\lambda,x)dx-\int_{L-d_{p}}^{L}\alpha_{c}(\lambda,x)dx\right\}.$$
 (13)

Введем усредненные по толщине соответствующих областей значения коэффициентов поглощения: $\alpha_c(\lambda)$ – усредненный коэффициент поглощения свободными носителями заряда в сильно легированных областях с общей толщиной $d = d_n + d_p$, $\alpha_g(\lambda)$ – усредненный коэффициент поглощения решеткой, тогда

$$T(\lambda) = (1 - R(\lambda)) \exp\{-\alpha_c(\lambda)d - \alpha_g(\lambda)L\}.$$
 (14)

Обозначим

$$t_e(\lambda) = -\ln(T_e(\lambda)),$$

$$r(\lambda) = -\ln(1 - R(\lambda)),$$

$$\alpha_0 = r + \alpha_g L, \ C_0 = A_0 \cdot d,$$

$$t(\lambda) = -\ln(T(\lambda)),$$

тогда

$$t(\lambda) = C_0 \frac{\left(C_{n,o}\lambda + C_a\lambda^{1/2} + C_i\lambda^{5/2}\right)\lambda}{\left[1 + \left(C_{n,o}\lambda + C_a\lambda^{1/2} + C_i\lambda^{5/2}\right)^2\right]} + \alpha_0.$$
(15)

Измеренные значения коэффициента пропускания $T_e(\lambda)$ кремниевых $n^+ - p - p^+$ структур существенно ниже, чем нелегированного кремния, выращенного методом Чохральского, поэтому считаем, что основной вклад в поглощение ИКизлучения дают сильно легированные области и $\alpha_0 \approx const$.

Измеренные спектры пропускания $T_e(\lambda)$ в ИК-области использовались для определения значений параметров C_0 , $C_{n,o}$, C_a , C_3 , α_0 . Для этого, используя методику [16], минимизировалось среднеквадратичное отклонение

$$z = \sqrt{\frac{1}{K} \sum_{k=1}^{K} (t(\lambda_k) - t_e(\lambda_k))^2}, \qquad (16)$$

где $\{\lambda_k\}$ – массив значений длины волны в ИК-области спектра, k = 1, ..., K.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 3 представлены экспериментальные ВАХ кремниевых $n^+ - p - p^+$ структур, облученных и необлученного протонами. Рассчитанные по модели (1) параметры ВАХ приведены в табл. 1.





Таблица 1. Параметры ВАХ

Образец	I_0 , A	а	R_s , OM	R_{sh} , Om
1	$1,6.10^{-4}$	2,6	3,1	$1,2.10^{5}$
2	$1,6.10^{-9}$	1,2	2,3	$1,1.10^{5}$
3	$1,6.10^{-8}$	1,6	4,2	$3,4.10^{5}$

Значение коэффициента неидеальности *n*-*p*-перехода a = 1,6для необлученного образца №3 свидетельствует о том, что основной вклад в силу тока *I* в диапазоне напряжений U < 0,6 В дает ОПЗ n^+ -*p*-перехода [17].

Протоны с $E_p = 40$ кэВ создают радиационные дефекты в n^+ области. В результате уменьшается время жизни и диффузионная длина носителей заряда, ВРД акцепторного типа компенсируют основные донорные примеси. Следствием этого является увеличение вклада n^+ -области в силу тока *I* и уменьшение

результирующего коэффициента неидеальности *n-p*-перехода [17], поэтому для образца №2 *a* = 1,2.

ВРД, созданные протонами с $E_p = 180$ кэВ, нарушают структуру ОПЗ n^+ -*p*-перехода и уменьшают время жизни носителей заряда, что приводит к существенному увеличению обратного тока насыщения I_0 и коэффициента неидеальности *n*-*p*-перехода a = 2,6 у образца №1.

Рассмотрим влияние облучения низкоэнергетическими протонами на поглощение ИК-излучения свободными носителями заряда. На рис. 4 показаны экспериментальные зависимости спектра пропускания $T_e(\lambda)$ исследуемых структур, облученных и необлученных протонами. Найденные значения параметров C_0 , $C_{n,o}$, C_a , C_i , приведенными в табл. 2.

Из данных, приведённых в табл. 2, следует, что поглощение свободными носителями заряда с рассеянием на акустических фононах преобладает над поглощением с рассеянием на ионизованных примесях

$$C_a \cdot \lambda^{1/2} > C_i \cdot \lambda^{5/2}$$
 при $\lambda < \lambda_c$,

с ростом λ увеличивается вклад в рассеяние ионизованных примесей, так что этот процесс доминирует при $\lambda > \lambda_c$.

Поглощение с рассеянием на ионизованных примесях выше у образца №2 облученного протонами с энергией $E_p = 40$ кэВ, так как в этот процесс дают дополнительный вклад ионизованные ВРД, образовавшиеся в n^+ -области.

Рассеяние на нейтральных примесях и оптических фононах дает малый вклад в поглощение свободными носителями заряда, однако у образца №2 вклад какого-либо из этих процессов оказывается выше.

Образец	C_0 , MKM ⁻¹	$C_{n,o}, \text{MKM}^{-1}$	C_a , mkm ^{-1/2}	C_i , мкм ^{-5/2}	$lpha_0$	λ_c , MKM
1	0,54	0	0,39	0,0008	1,22	22,2
2	0,47	0,0005	0,39	0,0011	1,07	18,5
3	0,51	0	0,39	0,0009	1,48	20,7

Таблица 2. Параметры модели поглощения свободными носителями заряда



Рис. 4. Экспериментальные спектры пропускания: $1 - E_p = 180$ кэB; $2 - E_p = 40$ кэB; 3 - необлученный образец

Протоны с энергией $E_p = 180$ кэВ создают ВРД с максимумом распределения вне n^+ -области, поэтому параметры $C_{n,o}$, C_a , C_i , характеризующие поглощение свободными носителями заряда, у образца №1 соответствуют параметрам необлученного образца №3.

Таким образом, выбор соответствующей энергия протонов позволяет дифференцированно изменять электрофизические и оптические характеристики различных поверхностных областей кремниевых полупроводниковых структур с *n-p*-переходом.

Литература

1. Челядинский А.Р. Дефектно-примесная инженерия в имплантированном кремнии / А.Р. Челядинский, Ф.Ф. Комаров // Успехи физ. наук. 2003. Т.173. №8. С.813-846.

2. Брудный В.Н. Радиационные эффекты в полупроводниках / В.Н. Брудный // Вестник Томского государственного университета. 2005. №285: Серия "Физика". С.95-102.

3. Соболев Н.А. Инженерия дефектов в имплантационной технологии кремниевых светоизлучающих структур с

дислокационной люминесценцией / Н.А. Соболев // Физика и техника полупроводников. 2010. Т.44. В.1. С.3-25.

4. Iles P.A. Evolution of space solar cells / P.A. Iles // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2001. V.68. I.1. P.1 – 13.

5. Козлов В.А. Легирование полупроводников радиационными дефектами при облучении протонами и α-частицами / В.А. Козлов, В.В. Козловский // Физика и техника полупроводников. 2001. Т.35. В.7. С.769-795.

6. Kozlovski V.V. Effect of the Energy of Recoil Atoms on Conductivity Compensation in Moderately Doped n-Si and n-SiC under Irradiation with MeV Electrons and Protons / V.V. Kozlovski, A.A. Lebedev, V.V. Emtsev, G.A. Oganesyan // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B. 2016. V.384. P.100-105.

7. Kozlovski V.V. Effect of Recoil Atoms on Radiation-Defect Formation in Semiconductors under 1-10-MeV Proton Irradiation / V.V. Kozlovski, A.E. Vasil'ev, A.A. Lebedev // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2016 V.10. I.4. P.693-697.

8. Agafonov Y.A. Effect of Radiation-Induced Defects Produced by Low-Energy Protons in a Heavily Doped Layer on the Characteristics of n^+ -p- p^+ Si Structures / Y.A. Agafonov, N.M. Bogatov, L.R. Grigorian, V.I. Zinenko, A.I. Kovalenko, M.S. Kovalenko, F.A. Kolokolov // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2018. V.12. I.3. P.499-503.

9. Кузнецов Н.В. Радиационная стойкость кремния / Н.В. Кузнецов, Г.Г. Соловьев. М.: Энергоатомиздат. 1989. 96 с.

10. Вавилов В.С. Дефекты в кремнии и на его поверхности / В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. М.: Наука. 1990. 216 с.

11. Богатов Н.М. Расчет плотности электронных состояний наноразмерных областей разупорядочения, созданных протонами в кремнии / Н.М. Богатов, Л.Р. Григорьян, М.С. Коваленко // Известия высших учебных заведений. Северо-кавказский регион. Естественные науки. 2011. №5. С.36-39.

12. Богатов Н.М. Радиационные дефекты в кремнии, выращенном методом Чохральского / Н.М. Богатов // Поверхность. 1999. №8. С. 66-69.

13. Bogatov N.M. Calculation of Frenkel Pairs Separation, Formed in Silicon as a Result of Ionizing Particles Irradiation / N.M. Bogatov, M.S. Kovalenko // AASCIT Journal of Physics. 2017. V.3. I.3. P.13-17.

14. Фистуль В.И. Введение в физику полупроводников / В.И. Фистуль – М.: Высш. Школа, 1984. – 352 с.

15. Шалимова К.В. Физики полупроводников / К.В. Шалимова – СПб: Лань, 2010. – 400 с.

16. Богатов Н.М. Пропускание кремниевых п⁺-p-p⁺ структур в средней ИК-области спектра / Н.М. Богатов, Л.Р. Григорьян, А.И. Коваленко, М.С. Коваленко // Современные проблемы физики, биофизики и инфокоммуникационных технологий. Коллективная монография. – Краснодар: ЦНТИ, 2016. С. 154 – 163.

17. Фаренбрух А. Солнечные элементы: Теория и эксперимент / А. Фаренбрух, Р. Бьюб М.: Энергоатомиздат. 1987. – 280 с.

Abstract. Irradiation of semiconductor structures by low-energy protons is used for controlled changes in surface properties. The article is devoted to the study of the effect of radiation defects on the properties of silicon n^+ -p-p⁺ structures irradiated by low-energy protons at sample temperatures of 83 K. The structures were irradiated with a proton beam with an energy of 180 keV or 40 keV and a dose of 10^{15} cm² at a sample temperature of 83 K. The distribution of the average number of interstitial silicon, vacancies, divacancies and disorder regions created under these conditions per unit length of the projective path by one proton in the layer silicon n^+ -type conductivity, is calculated. It has been shown theoretically and experimentally that protons with an energy of 180 keV modify the properties of the space-charge region of the n^+ -p junction, and 40keV protons with properties of the heavily doped n^+ -region.

ПРЯМОЕ НАБЛЮДЕНИЕ АНТИПЕРЕСЕЧЕНИЯ СВЕРХТОНКИХ ПОДУРОВНЕЙ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ МОНОКРИСТАЛЛА ⁷LiYF₄:Ho³⁺

К.Н. Болдырев, М.Н. Попова

ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии Наук, 108840 г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д.5 kn.boldyrev@gmail.com

Антипересечение уровней (также называемое "межуровневое расталкивание") играет важную роль в физике твердого тела. Это явление, когда два собственных значения гамильтониана, зависящие от непрерывного действительного параметра (например, силы магнитного поля), не могут стать величине («пересечение»). Антипересечение равными по индуцируются взаимодействием между подсистемами разных квазичастиц и проявляется как появление зазора в спектре возбуждений системы, сопровождается образованием связанных квантовой вызванной определенной динамикой, мод И Ландау-Зенера-Штюкельберга переходами (что приводит, В макроскопическому частности, К туннелированию намагниченности [1]).

Антипересечения, электрон-фононным связанные С взаимодействием, наблюдались серии различных В экспериментов. В измерениях комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения, отражающих возбуждения в центре зоны Бриллюэна, антипересечения и передача интенсивностей перехода от фононных мод к связанным электрон-фононным возбуждениям наблюдались подстройки частоты путем электронного уровня в резонанс с оптическим фононом с помощью внешнего магнитного поля [2-4]. В экспериментах по нейтронов рассеянию непосредственно измерялось расталкивание дисперсионных кривых и изучалась зависимость электрон-фононного взаимодействия от волнового вектора [5]. Эффект антипересечения, обусловленный взаимодействием кристаллического между переходами (КП) поля В

редкоземельных (P3) ионах (Tb³⁺) и магноном, наблюдался в далекой инфракрасной области спектра граната Tb₃Fe₅O₁₂ [6].

Сверхтонкое взаимодействие (СТВ) между электронной оболочкой и ядром атома, имеющим ненулевой спиновый момент *I*, приводит к появлению сверхтонкой структуры энергетических уровней в парамагнитных ионах. Доминирующее магнитное СТВ в РЗ-ионах с полным электронным угловым моментом J описывается гамильтонианом $H_{hf} = A_J J \cdot I$, где A_J - константа Энергии сверхтонких подуровней сверхтонкой СВЯЗИ. некрамерсовского дублета КП с соответствующими волновыми функциями |+> и |-> в аксиально-симметричном КП равно $E_{M,m} = aMm$, где $M = \pm 1, m$ - проекция ядерного спина (- $I \le m \le I$) на ось симметрии (z), $a = A_J |< + |J_z| + >|$. Двумерное вырождение состояний (M = 1, m) и (M = -1, -m) снимается во внешнем магнитном поле В||г. Электронные зеемановские энергии равны $Mg_{\parallel}\mu_{B}B/2$, где μ_{B} - магнетон Бора, а g_{\parallel} является g-фактором дублета. Подуровни с ядерными спиновыми проекциями т и т' могут пересекаться в магнитных полях **В**_{сг}, удовлетворяющих уравнению $m + m' = -g_{\parallel} \mu_B B_{cr} / a$. Однако дополнительные члены $A_{I}(J_{+}I_{-}+J_{-}I_{+})/2_{\rm H}$ CTB поперечном четного порядка В низкосимметричные случайные деформации в кристаллической решетке приводят к антипересечениям подуровней с *m-m*'=2n, где *п* - целое число или ноль. В спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) этого монокристалла [7] непосредственно наблюдались антипересечения в многообразии сверхтонких подуровней основного дублета КП иона Ho³⁺, и они вызывают очень специфическую динамику намагниченности, измеренную в LiYF₄:Ho³⁺[1,8,9].

В настоящей работе сообщается о первом наблюдении антипересечения сверхтонких подуровней кристалла в оптических спектрах. Эффект антипересечения непосредственно измерялся на нескольких линиях с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой в спектрах оптического поглощения монокристалла ⁷LiYF₄:Ho³⁺, помещенного во внешнее магнитное поле, параллельное оси *с* этого тетрагонального кристалла. Кроме эффекта антипересечения, наблюдались расщепления при пересечении сверхтонких компонент с $\Delta m = 2$, связанных со случайными деформациями. В эксперименте наблюдались щели от 0,01 до 0,06 см⁻¹ (300 МГц - 1,8 ГГц), которые были подтверждены модельными расчетами антипересечений сверхтонких подуровней дублетов Γ_{34} при $\Delta m = 2$. Электронноядерные состояния с ядерными спиновыми проекциями т и т + антипересечениях, 2. смешанные при ЭТИХ могут быть эффективной Vпостроения Λили использованы для трехуровневой системы с равными оптическими переходами в двух плечах системы для использования в оптической квантовой памяти (OQM) [10,11].

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-3577.2017.2.

Литература

1. R. Giraud, W. Wernsdorfer, A. M. Tkachuk, D. Mailly, and B. Barbara, Phys. Rev. Lett. 87, 057203 (2001).

2. A. K. Kupchikov, B. Z. Malkin, A. L. Natadze, and A. I. Ryskin, Fiz. Tverd. Tela **29**, 3335 (1987) [Sov. Phys. Solid State **29**, 1913 (1987)].

3. J. Kraus, W. Görlitz, M. Hirsch, R. Roth, and G. Schaack, Z. Phys. B – Condensed Matter **74**, 247 (1989).

4. T. V. Brinzari, J. T. Haraldsen, P.Chen, Q.-C. Sun, Y. Kim, L.-c. Tung, A. P. Litvinchuk, J. A. Schlueter, D. Smirnov, J. L. Manson, J. Singleton, and J. L. Musfeldt, Phys. Rev. Lett. **111**, 047202 (2013).

5. J. K. Kjems, W. Hayes, and S. H. Smith, Phys. Rev. Lett. **35**, 1089 (1975).

6. T. D. Kang, E. Standard, K. H. Ahn, A. A. Sirenko, G. L. Karr, S. Park, Y. J. Choi, M. Ramazanoglu, V. Kiryukhin, and S. W. Cheong, Phys. Rev. B 82, 014414 (2010).

7. G. S. Shakurov, M. V. Vanyunin, B. Z. Malkin, B. Barbara, R. Yu. Abdulsabirov, and S. L. Korableva, Appl. Magn. Reson. 28, 251 (2005).

8. R. Giraud, A. M. Tkachuk, and B. Barbara, Phys. Rev. Lett. 91, 257204 (2003).
9. S. Bertaina, B. Barbara, R. Giraud, B. Z. Malkin, M. V. Vanuynin, A. I. Pominov, A. L. Stolov, and A. M. Tkachuk, Phys. Rev. B 74, 184421 (2006).

10. P. Goldner, A. Ferrier, and O. Guillot-Noel, Rare-Earth-Doped Crystals for Quantum Information Processing, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 46, Chapter 267, pp. 1-78, 2015.

11. F. Beil, J. Klein, G. Nikoghosyan, and T. Halfmann, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **41**, 074001 (2008).

Abstract. The hyperfine structure in high-resolution broad-band optical absorption spectra of a strongly diluted paramagnet ⁷LiYF₄:Ho³⁺ (0.1 at.%) in external magnetic fields parallel to the tetragonal symmetry axis of the crystal lattice was investigated. Anticrossings in the hyperfine spectral pattern were observed. Analysis of the spectral envelopes corresponding to transitions between the electron-nuclear sublevels of crystal-field non-Kramers doublets and singlets of the Ho³⁺ ions, based on the microscopic model of the electronic $4f^{40}$ configuration, allowed us to retrieve information on the hyperfine structure of electronic singlets, nuclear quadroupole interactions, and random lattice strains. We show that hyperfine level anticrossings can be used to build efficient Λ and V systems for optical quantum memory.

ИЗОТОПИЧЕСКАЯ СТРУКУТРА В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ КРЕМНИЙ-ВАКАНСИОННЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В АЛМАЗЕ

К.Н. Болдырев

ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии Наук, 108840 г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д.5 kn.boldyrev@gmail.com

Центры окраски в алмазе используются в различных областях применений, таких как люминесцентные маркеры [1], магнитных сенсоры полей С высоким пространственным разрешением [2], источники одиночных фотонов в приложениях квантовой оптики [3, 4] и другие. Алмаз представляет особый интерес, поскольку он может вмещать большое количество различных центров окраски, обеспечивая доступ к большому спектральному диапазону и множеству различных спиновых и оптических свойств. Отрицательно заряженный центр азотвакансионный центр (NV⁻) является наиболее изученным центром окраски с уникальным набором свойств и применений [5]. Однако поиск новых центров окраски имеет большое значение не только для расширения спектрального диапазона, но и для нахождения центров окраски С лучшими оптическими свойствами. Излучение одиночных центров было также продемонстрировано с центрами окраски на основе Cr [6] и на основе Ni (NE8) [7], но такие центры имеют сложности с точки зрения технологии получения и управления.

В последнее время SiV-центр привлек большое внимание благодаря своему уникальному набору оптических свойств [8], большой сравнительно коэффициент Дебаядемонстрируя однофотонное 0.7. излучение Валлера \sim с хорошим поляризационным контрастом [9], очень малое неоднородное уширение оптического перехода большую линейное И спектральную устойчивость [10]. Симметрия D_{3d} SiV-центра играет решающую роль в спектральной устойчивости, что приводит к очень небольшой чувствительности к электрическим

38

полям и, соответственно, к малой спектральной диффузии и узкому неоднородному распределению частот перехода.

В работе было проведено исследование впервые синтезированных методом химического осаждения из газовой фазы алмазов с SiV-центрами, моноизотопными как по кремнию (²⁸Si, ²⁹Si и ³⁰Si), так и по углероду (¹²C, ¹³C). В спектрах поглощения и люминесценции наблюдается тонкая структура обусловленная спин-орбитальным уровней, расщеплением основного и возбужденного состояний. Определен изотопический сдвиг энергий переходов в зависимости от изотопа кремния и углерода. Зарегистрированы самые узкие линии из ранее наблюдавшихся для ансамблей SiV-центров (с ширинами менее 0.2 см⁻¹), что говорит об очень хорошем качестве и однородности полученных пленок алмаза. Определено отсутствие скольконибудь заметного стоксовского сдвига для бесфононных линий SiV-центра. Данный результат представляет интерес для практического применения SiV-центров в различных областях фотоники, и демонстрирует высокие возможности используемого метода синтеза (CVD) по сравнению с методом высоких температур и давлений (НРНТ) при получении легированных кремнием алмазов.

Автор благодарит группу В.Г. Ральченко из Института общей физики РАН за предоставленные для исследования образцы. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №17-72-10293.

Литература

1. I. Aharonovich, A.D. Greentree and S. Prawer, Nat. Photon. **5** 397–405 (2011).

- 2. G. Balasubramanian et al., Nat. Mater. 8 383–7 (2009).
- 3. E. Togan et al., Nature **466** 730–4 (2010).
- 4. H. Bernien et al., Nature 497 86–90 (2013).

5. F. Jelezko and J. Wrachtrup, Physica Status Solidi a **203** 3207–25 (2006).

6. I. Aharonovich, S. Castelletto, B.C. Johnson, J.C. McCallum, D.A. Simpson, A.D. Greentree and S. Prawer, Phys. Rev. B **81** 121201 (2010).

7. T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, M. Domhan, F. Jelezko and J. Wachtrup, New J. Phys. **6** 010098 (2004).

8. T. Müller, C. Hepp, B. Pingault, E. Neu, S. Gsell, M. Schreck, H. Sternschulte, D. Steinmüller-Nethl, C. Becher and M. Atatüre Nat. Commun. **5** 3328 (2014).

9. L.J. Rogers et al., Phys. Rev. B 89 235101 (2014).

10. L.J. Rogers et al., Nat. Commun. 5 4739 (2014).

Abstract. The results of high resolution spectroscopy of high quality diamond films doped with monoisotopic silicon-vacancy centers are presented. The narrowest lines (less than 0.2 cm⁻¹) for the ensemble of SiV centers are observed. A noticeable isotopic shift of the fine structure is observed. The work shows the possibilities of CVD synthesis for obtaining high-quality films of diamond with concentrated monoisotope SiV centers.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛА Ni₃(BO₃)₂ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ИЗМЕРЕНИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

<u>Н.Н. Кузьмин^{1,2}</u>, К.Н. Болдырев², А.Д. Молчанова²

 ¹ ФГБОУВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Россия, 119991, г.Москва, Ленинские горы, д.1
² ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии Наук, 108840 г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д.5 kolyanfclm@gmail.com

Ортоборат никеля Ni₃(BO₃)₂ кристаллизуется в ромбической пространственной группе Рппт (# 58) со структурой минерала котоита [1]. Ионы никеля Ni²⁺ в элементарной ячейке занимают две неэквивалентные октаэдрические позиции 2a и 4f (точечные группы симметрии C_{2h} и C₂, соответственно), формируя две подсистемы. Обе подсистемы упорядочиваются магнитные антиферромагнитно при температуре $T_N = 46$ K [2]. Ni₃(BO₃)₂ был впервые синтезирован в 60-х годах, тем не менее исследование оптических свойств соединение началось сравнительно недавно. Авторами работы [3] было проведено исследование динамики Ni₃(BO₃)₂ методами решётки ИК И КРС спектроскопии, дополненное *ab initio* расчётами в рамках метода функционала (DFT). основании Ha плотности анализа температурных зависимостей частот фононов был сделан вывод о наличии спинфононного взаимодействия в Ni₃(BO₃)₂ и о магнитоструктурном характере наблюдаемого в этом соединении фазового перехода.

В продолжение исследования магнитной структуры никелевого ортобората были измерены поляризованные спектры оптического пропускания Ni₃(BO₃)₂ в терагерцовом диапазоне. На спектрах пропускания были обнаружены две моды 17 и 26 см⁻¹. Диапазон частот и температурная зависимость возбуждений позволили предположить, что они имеют магнитную природу. С целью уточнения природы наблюдаемых особенностей было проведено исследование терагерцовых спектров пропускания

никелевого бората в сильных магнитных полях (до 32 Тл). На рис. 1. приведена карта интенсивностей низкотемпературных (T = 1.5 K) спектров пропускания с осями волновое число (x) – магнитное поле (y). Легко увидеть, что зависимость частот магнитных возбуждений от величины поля имеет ярко выраженный нелинейный характер. Это может указывать на взаимодействие магнитных мод друг с другом (спин-спиновое взаимодействие). Кроме того, в сильных магнитных полях (>10 Тл) наблюдается поведение магнитных мод, указывающее на фазовый переход типа «спин-флоп».



Рис.1. Зависимость терагерцового спектра пропускания монокристалла Ni₃(BO₃)₂ от внешнего магнитного поля при T = 1.5 К

Кроме того, нами было проведено исследование полевой зависимости кривых намагниченности $Ni_3(BO_3)_2$ в сильном импульсном магнитном поле (H_{ext}) до 60 Тл. Измерения проводились для различных направлений H_{ext} вдоль каждой из кристаллографических осей $Ni_3(BO_3)_2$. Значения полей насыщения заметно различаются для различных направлений H_{ext} , что свидетельствует о сильной магнитной анизотропии кристалла.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-32-00763 мол_а.

Литература

1. W. Götz. Naturwissenschaften 50 (17), 567 (1963).

2. R.E. Newnham, R.P. Santoro, P.F. Seal, G.R. Stallings. Phys. Status Solidi B 16, K17 (1966).

3. R.V. Pisarev, M.A. Prosnikov, V.Yu. Davydov, A.N. Smirnov, E.M. Roginskii, K.N. Boldyrev, A.D. Molchanova, M.N. Popova, M.B. Smirnov, V. Yu. Kazimirov. Phys. Rev. B. 93, 134306 (2016)

Abstract. The optical absorption spectra of the Ni₃(BO₃)₂ single crystal were measured in strong magnetic fields up to 32 T. The field dependent measurements were performed under various conditions: in Faraday and Voigt geometries, in polarized and unpolarized light. In addition, magnetization curves were measured in strong impulse magnetic fields (up to 60 T) for different directions of the external field relatively to the crystallographic axes of the crystal. Results obtained allowed us to resolve field dependence of the observed magnetic modes and to shed light on complex magnetic structure of the Ni₃(BO₃)₂ crystal.

ФАЗОВАЯ В-Т ДИАГРАММА МЕТАБОРАТА МЕДИ СuB₂O₄: ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЕВОЙ И ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТЕЙ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

<u>К.Н. Болдырев¹</u>, А.Д. Молчанова¹, Р.В. Писарев², М.Н. Попова¹

 ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии Наук, 108840 г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д.5
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Россия, 194021, С. Петербург, ул. Политехническая, д.26 kn.boldyrev@gmail.com

Соединение метабората меди СиВ2О4 известно уже более ста лет, тем не менее, до сих пор продолжается активное исследование его разнообразных физических свойств. Метаборат меди обладает сложной кристаллической структурой, CuB₂O₄ нецентросимметричной кристаллизуется тетрагональной В пространственной группе $I\overline{4}2d$, где магнитные ионы Cu^{2+} (S = 1/2, L = 0) занимают две квадратные 4b и 8d позиции с симметрией S₄ и C₂ соответственно [1]. Интересна также магнитная структура метабората меди. Наличие двух различных позиций для магнитных ионов меди приводит к ряду интересных «Сильная» подсистема необычных свойств. И Cu (4b)самопроизвольно упорядочивается при температуре Нееля T_N = 21 К в антиферромагнитную соразмерную структуру со спинами, лежащими в лёгкой (ab) плоскости. Спины слегка отклонены, и вещество обладает слабым ферромагнитным моментом вдоль одной из осей типа [110] [2-4]. Эксперименты по упругому [4] и рассеянию нейтронов [5] неупругому показали квазиодномерность «слабой» Си (8d) магнитной подсистемы. В то время как магнитные моменты Cu (4b) продолжают расти ниже T_N и достигают значения μCu (b) = 0,86 μB (μB - магнетон Бора) при 12 К, ионы Си (8d) при той же температуре приобретают небольшой магнитный момент вдоль ось z, µCu (d) = 0,20 µВ; он начинает расти только ниже Т* = 10 К, где происходит фазовый переход в несоизмеримую геликоидальную фазу, достигая значения µCu (d) = 0,54 мкВ при 2 К [4].

Недавнее высокопрецизионное спектроскопическое исследование [6] экситонных линий на магнитных позициях 4b и 8d позволило зарегистрировать магнитное Давыдовское расщепление медных 3d экситонов в CuB₂O₄ и, как следствие, наблюдать сильный линейный антиферромагнитный дихроизм (ЛАФМД) в кристаллографически изотропной (*ab*) -плоскости этого тетрагонального кристалла. В частности, был обнаружен новый магнитный фазовый переход в CuB₂O₄, который не был зафиксирован в предыдущих исследованиях.

Метаборат меди также обладает интересными люминесцентными свойствами. В работе [7] сообщается о гигантской (до 70%) асимметрии интенсивности люминесценции между противоположными направлениями возбуждающего излучения.

В настоящей работе выполнено исследование спектров пропускания в области электронных *d-d* переходов CuB₂O₄. Измерения проводились во внешнем магнитном поле геометрии Фарадея (B_{ext} || k) в диапазоне 0 – 0.5 Тл. Обнаружены проявления дихроизма фазовых измерения характера магнитных при переходах, такие как зависимость сигнала ЛАФМД от величины внешнего магнитного поля и смена знака дихроизма при магнитных фазовых переходах. По полученным различных уточненная фазовая построена B-T диаграмма данным метабората меди и предложена интерпретация наблюдаемых дихроизма при изменений сигнала магнитных фазовых переходах. Также проведены исследования на предмет асимметрии интенсивности поглощения В зависимости OT направления внешнего магнитного поля, выявлены особенности фазовых переходах. Полученные при магнитных данные сложных физических свидетельствуют более процессах, 0 происходящих в метаборате меди под действием температуры и магнитного поля, чем предполагалось ранее.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-32-00763 мол_а.

45

Литература

1. Martinez-Ripoll M., Martinez-Carrera S., Garcia-Blanco S. // Acta rystallogr. B. 1971 V. 27. P. 677.

2. Petrakovskii G., Velikanov D., Vorotinov A., Balaev A., Sablina K., Amato A., Roessli B., Schefer J., & Staub U. // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 205. P. 105.

3. Roessli B., Schefer, J., Petrakovskii G., Oulladdiaf B., Boehm M., Staub U., Vorotinov A., Bezmaternykh L. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 1885.

4. Boehm M., Roessli B., Schefer J., Wills A., Ouladdiaf B., Lelievre-Berna E., Staub U., Petrakovskii G. // Phys. Rev. B 2003 V. 68. P. 024405.

5. Martynov S., Petrakovskii G., Roessli B. // J. Magn. Magn. Mater. 2004 V. 269. P. 106.

6. Boldyrev K. N., Pisarev R. V., Bezmaternykh L. N., Popova. M. N. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. P. 247210.

7. Toyoda S., Abe N., Arima T. // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 201109.

Abstract. The optical absorption and linear dichroism spectra of CuB_2O_4 single crystals oriented along crystallographic *ab*-plane were studied. The measurements were carried out in the applied external magnetic field of Faraday geometry, and the value of the field varied in steps of hundredths of Tesla. The results obtained made it possible to detect various new phase transitions and served to refine the phase B-T diagram.

ЭПР ИОНОВ ТЬ³⁺ В КРИСТАЛЛАХ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

<u>Г.Р. Асатрян</u>¹, Р.А. Бабунц¹, А.Г. Бадалян, Е.В. Единач¹, А.С. Гурин¹, Н.Г. Романов¹, П.Г. Баранов¹, А.Г. Петросян²

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург 194021, Россия ² Институт физических исследований НАН РА, Аштарак-2 0203, Армения e-mail: hike.asatryan@mail.ioffe.ru

Кристаллы гранатов с примесными редкоземельных ионами широко используются в качестве лазерных материалов, люминофоров и сцинтилляторов в приборах медицинской диагностики и ядерной физики. В настоящей работе методами высокочастотного ЭПР и оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) обнаружены и исследованы ионы Tb³⁺ в кристаллах иттрий-алюминиевого граната Y₃Al₅O₁₂.

Тb³⁺ имеют электронную конфигурацию Ионы И основное состояние ${}^{7}F_{6}$. В кристаллическом поле основное состояние расщепляется, и низшим по энергии является некрамерсов дублет, соответствующий состояниям свободного иона $J_z = \pm 6$. Это состояние может быть описано спиновым гамильтонианом с эффективным спином $S^* = 1/2$ и анизотропным g-фактором ($g_{\parallel}=18, g_{\perp}\sim 0$). Вследствие большого начального расщепления и короткого времени спин-решеточной релаксации для наблюдения ЭПР необходимы низкая температура и энергия превосходящая микроволнового кванта, нуль-полевое расщепление. ЭПР Тb³⁺ исследовался в ряде материалов (см, например, [1-4]), однако, в кристаллах гранатов он ранее не наблюдался.

Исследованные монокристаллы $Y_3Al_5O_{12}$ с примесью церия и гадолиния в концентрации 0.1 % были выращены методом вертикальной направленной кристаллизации из расплава [5]. Как показано в настоящей работе, эти кристаллы содержали также ионы Tb^{3+} , являющиеся, по-видимому, сопутствующей Gd^{3+} и Ce^{3+} примесью. Измерения ЭПР и ОДМР проводились на

47

разработанном в ФТИ высокочастотном (94 и 130 ГГц) ЭПР спектрометре при температуре 1.5 – 40 К.

 $Y_3Al_5O_{12}$:Ce, Gd, Спектр ЭПР кристалла зарегистрированный на частоте 94 ГГц в непрерывном (сw) режиме, приведен на рис. 1. Наряду с известными сигналами ЭПР Ce^{3+} и Gd^{3+} , соответствующими разрешенным (DM=±1) и запрещенным (DM=±2) переходам, в области малых полей были четырех эквидистантных обнаружены группы из линий, принадлежащих ионам Tb³⁺. Тербий имеет один стабильный ¹⁵⁹Th изотоп I=3/2c ядерным спином (естественная распространенность 100%).



Рис. 1. Спектр ЭПР кристалла Y₃Al₅O₁₂:Се, Gd, зарегистрированный на частоте 94 ГГц при температуре 5 К. На вставке в увеличенном масштабе показана низкополевая часть спектра, на которой обозначены четверки линий сверхтонкой структуры ионов Tb³⁺. Угол между направлением магнитного поля и осью [100] – примерно 15⁰

Редкоземельные ионы занимают преимущественно додекаэдрические позиции в кристаллической решетке граната, образуя 6 магнитно-неэквивалентных положений. Из угловых зависимостей спектров следует, что имеется три магнитно-неэквивалентных центров Tb^{3+} , и симметрия этих центров близка к аксиальной с осью [100].

На рис. 2 показаны спектры ЭПР на частотах 94 и 130 ГГц и Tb^{3+} энергетические уровни (сверхтонкое рассчитанные расщепление не показано). При расчетах использовалось условие резонанса $hn = \{(g_{||}m_BB_z + Am)^2 + D^2\}^{1/2}$, где m_B -магнетон Бора, $g_{||}$ - значение компоненты g-фактора Tb^{3+} вдоль локальной оси сверхтонкого А-константа взаимодействия, центра, D - расщепление уровней в нулевом поле. $g_{\perp} \approx 0$. Наряду с сигналами ЭПР центров Tb³⁺(I), наблюдались линии меньшей $Tb^{3+}(II)$ Tb³⁺(III). обозначенные интенсивности, как и Расщепление для Tb³⁺(II) близко к 94 ГГц, и сигнал ЭПР наблюдается в нулевом поле.



Рис. 2. Энергетические уровни (без учета сверхтонкого расщепления), ЭПР-переходы и спектры ЭПР на частоте 94 и 130 ГГц для трех типов центров Tb³⁺ в Y₃Al₅O₁₂. Ориентация кристалла близка к [100]

Из экспериментальных ориентационных зависимостей спектров ЭПР на частотах 94 и 130 ГГц были получены следующие параметры:

$Tb^{3+}(I)$	Tb ³⁺ (II)	Tb ³⁺ (III)
$g_{//} = 15.8$	<i>g</i> _{//} =15.6	<i>g</i> _{//} =15.8
$g_{\perp} \approx 0$	$g_{\perp} \approx 0$	$g_{\perp} \approx 0$
$\Delta = 2.705 \text{ cm}^{-1}$	$\Delta = 3.135 \text{ cm}^{-1}$	Δ = 3.857 cm ⁻¹
$A = 0.197 \text{ cm}^{-1}$	$A = 0.197 \text{ cm}^{-1}$	$A = 0.197 \text{ cm}^{-1}$

Отличие параметров для центров $Tb^{3+}(II)$ и $Tb^{3+}(III)$ от $Tb^{3+}(I)$ связано, по-видимому, с присутствием «антисайт» дефектов в ближайшем окружении Tb^{3+} и понижением симметрии. Как это наблюдалось в спектрах ЭПР ионов Ce^{3+} в YAG [6].

Как было недавно установлено, ЭПР ионов Gd^{3+} в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$:Се, Gd может быть зарегистрирован по интенсивности люминесценции ионов Ce^{3+} , возбуждаемой циркулярнополяризованным светом [7]. В настоящей работе таким же образом были обнаружены сигналы ОДМР Tb^{3+} в основном состоянии, что свидетельствует о связи этих спиновых систем и влиянии спиновой поляризации ионов Tb^{3+} на населенности уровней основного состояния Ce^{3+} .

Работа поддержана Минобрнауки по Соглашению 14.604.21.0200, уникальный идентификатор RFMEFI60417X0200

Литература

1. A. Abragam and B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions (Oxford University Press, Oxford, 1970).

2. P.A. Forrester, C.F. Hempstead, Phys. Rev. 126, 923 (1962)

3. G.S. Shakurov, B.Z. Malkin, A.R. Zakirov et al., Appl. Magn. Reson. 26, 579 (2004)

4. A.A. Konovalov, D.A. Lis, K.A. Subbotin, V.F. Tarasov, E.V. Zharikov. Appl. Magn. Reson. **45**, 193 (2014)

5. A.G. Petrosyan, J. Crystal Growth **139**, 372 (1994).

6. Г.Р. Асатрян, Д.Д. Крамущенко и др. ФТТ, **56**, в. 6, с. 1106-111, (2014).

7. D.O. Tolmachev, A.S. Gurin, Yu.A. Uspenskaya et al. Phys. Rev. B **95**, 224414 (2017)

КВАЗИДВУМЕРНАЯ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНАЯ ЖИДКОСТЬ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

А.А. Васильченко¹, Г.Ф. Копытов¹, Д.А. Ермохин²

¹ Кубанский государственный университет Россия, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149, e-mail: a vas@mail.ru

²Кубанский государственный технологический университет Россия, 350072, Краснодар, ул. Московская, 2

Конденсация экситонов в электронно-дырочную жидкость (ЭЖД) активно изучается с конца 1960 годов. Свойства трехмерной ЭДЖ в различных полупроводниках достаточно Менее изучены исследованы. ЭДЖ хорошо свойства В полупроводниковых Свойства низкоразмерных структурах. квазидвумерной ЭДЖ активно изучаются как теоретически [1-6], так и экспериментально [6-9].

Целью настоящей работы является нахождение энергии и равновесной плотности квазидвумерной ЭДЖ в квантовых ямах в электрическом поле.

Постановка задачи приведена в работе [4]. Используется экситонная система единиц. Вычисления проводились для КЯ $SiO_2/Si/SiO_2$. Нелинейные уравнения Шредингера для электронов и дырок решались численно. На рис. 1 и рис. 2 показаны профили плотностей электронов и дырок при различных значениях внешнего электрического поля. При отрицательных значениях N_t внешнее электрическое поле экранируется дырками и профиль плотности дырок смещается в сторону отрицательных значений z. Как видно из рис. 1, такое смещение для квантовой ямы с шириной d = 1 достаточно слабое. Например, при $N_t = -0.5$ максимум плотности достигается при z = -0.08 для дырок и z = 0.03 для электронов.

При ширине квантовой ямы d = 2 (рис. 2) влияние внешнего электрического поля значительно сильнее, чем для квантовой ямы с шириной d = 1. Видно, что перекрытия электронных и дырочных плотностей уменьшается. Такое расслоение ЭДЖ приводит к росту кулоновской энергии и уменьшению равновесной плотности электронно-дырочных пар.



Рис. 1. Профили плотностей электронов (1, 3) и дырок (2, 4) для $N_t = -0.1$ (1,2) и $N_t = -0.5$ (3,4). d = 1, (111)Si



Рис. 2. Профили плотностей электронов (1, 3) и дырок (2, 4) для $N_t = -0.1$ (1,2) и $N_t = -0.5$ (3,4). d = 2, (111)Si

Уменьшение равновесной плотности ЭДЖ во внешнем электрическом поле наглядно продемонстрированно на рис. 3. Видно, что зависимость $N_{eh}(N_t)$ имеет почти симметричный вид, несмотря на различие эффективных масс электронов и дырок. Эта симметрия объясняется тем, что основной вклад в изменение энергии в электрическом поле дают кулоновская и обменно-корреляционная энергии. При d = 2 и $N_t = -0.4$ (или $N_t = 0.4$) равновесная плотность электронно-дырочных пар $N_{eh} \approx 0.1$. Такая плотность соответствует параметру $r_s = 1/(\pi N_{eh})^{1/2} \approx 1.8$ и при таких

плотностях образуется электронно-дырочная плазма. При d = 1 в рассматриваемом диапазоне N_t (рис. 3) параметр r_s всегда меньше единицы и основным состоянием является ЭДЖ. Таким образом, в широкой квантовой яме ЭДЖ разрушается при меньшем значении электрического поля по сравнению с узкой квантовой ямой.



Рис. 3. Зависимости равновесной плотности электронно-дырочных пар от плотности заряда затвора для (111) Si

Аналогичные вычисления также проведены для (100) Si. Для этой поверхности кремния равновесная плотность ЭДЖ в нулевом электрическом поле значительно меньше, чем для (111) Si. На рис. 4 приведены зависимости равновесной плотности электрон-



Рис. 4. Зависимости равновесной плотности электронно-дырочных пар от плотности заряда затвора для (100) Si

но-дырочных пар от плотности заряда затвора для (100) Si. Вид зависимости $N_{eh}(N_t)$ такой же, как и для (111)Si. Видно, что в случае d = 2 равновесная плотность уменьшается сильнее при увеличении напряженности электрического поля по сравнению со случаем d = 1. Отметим, что для (100) Si при d = 2 переход к электронно-дырочной плазме происходит в меньших электрических полях, чем для (111) Si.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края (проект № 16-42-230280).

Литература

1. Vasilchenko A.A. and Tolkachev D.M., Mod. Phys. Lett. B **30**,1650013 (2016).

2. Васильченко А.А., Копытов Г.Ф., Кривобок В.С., Ермохин Д.А., Известия высших учебных заведений. Физика, **59**, №10, 151 (2016).

3. Васильченко А.А., Копытов Г.Ф., Кривобок В.С., Известия высших учебных заведений. Физика, **61**, №2, 3 (2018).

4. Васильченко А.А., Копытов Г.Ф., Известия высших учебных заведений. Физика, **61**, №3, 52 (2018).

5. Васильченко А.А., Копытов Г.Ф., Известия высших учебных заведений. Физика, **61**, №5, 89 (2018).

6. Николаев С.Н., Багаев В.С., Кривобок В.С. и др., Известия РАН. Серия физическая, **82**, 486 (2018).

7. V. V. Zaitsev, V. S., Bagaev, T. M. Burbaev, *et al.*, Physica E, **40**, 1172 (2008).

8. V. S., Bagaev, V. S. Krivobok, Nikolaev S. N., *et al.*, Phys. Rev. B, **82**, 115313 (2010).

9. N. Pauc, V. Calvo, J. Eymery, *et al.*, Phys. Rev. B, **72**, 205324 (2005).

Abstract. The ground states of quasi-two-dimensional EHL are studied by the density functional theory. The nonlinear Schrödinger equations for electrons and holes are numerically solved. The equilibrium density of the electrons and holes for different surfaces of silicon is calculated.

МНОГОЧАСТИЧНЫЕ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

А.А. Васильченко¹, Г.Ф. Копытов¹, Д.М. Толкачев²

¹ Кубанский государственный университет Россия, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149, e-mail: a vas@mail.ru

²Кубанский государственный технологический университет Россия, 350072, Краснодар, ул. Московская, 2

Двумерные электронно-дырочные (ЭД) системы В полупроводниках в последнее время вызывают повышенный [1-9]. Известно, интерес ЧТО В квантовых ямах могут образовываться ЭД комплексы, состоящие из нескольких частиц. Простейшими из них являются экситон и положительно или отрицательно заряженные трионы. Могут также образовываться комплексы с большим числом частиц [1].

В настоящей работе вычисляется полная энергия пространственно разделенных ЭД слоев с конечным числом ЭД пар *N* в поперечном магнитном поле. Чтобы вычислить полную энергию ЭД системы воспользуемся теорией функционала плотности. Для двухкомпонентной системы (электроны и дырки) полная энергия запишется как

 $E_t[n_e, n_h] = T_e[n_e] + T_h[n_h] + E_c[n_e, n_h] + E_{xc}[n_e, n_h],$ (1) где T_e , T_h – кинетическая энергия носителей, E_c – электростатическая энергия, E_{xc} – обменно-корреляционная энергия, n_e и n_h – плотности электронов и дырок.

Отметим, что при небольшом количестве частиц в выражении (1) необходимо исключать самодействие частиц. Исключение самодействия частиц приводит к хорошему согласию с точными результатами для квантовых точек с небольшим числом электронов.

Варьируя выражение (1) по плотностям n_e и n_h , получим уравнения Кона-Шэма для электронов и дырок:

$$\left[-\frac{\mu}{m_e}\frac{1}{r_e}\frac{\partial}{\partial r_e}\left(r_e\frac{\partial}{\partial r_e}\right)+\frac{\mu}{m_e}\frac{k_e^2}{r_e^2}+\frac{\mu}{m_e}\frac{k_e}{L^2}+\frac{\mu}{m_e}\frac{r_e^2}{4L^4}+V_{eff,e}(r_e)\right]\psi_{e,k}(r_e)=E_{e,k}\psi_{e,k}(r_e),\qquad(2)$$

$$\left[-\frac{\mu}{m_{h}}\frac{1}{r_{h}}\frac{\partial}{\partial r_{h}}\left(r_{h}\frac{\partial}{\partial r_{h}}\right)+\frac{\mu}{m_{h}}\frac{k_{h}^{2}}{r_{h}^{2}}+\frac{\mu}{m_{h}}\frac{k_{h}}{L^{2}}+\frac{\mu}{m_{h}}\frac{r_{h}^{2}}{4L^{4}}+V_{eff,h}(r_{h})\right]\psi_{h,k}(r_{e})=E_{h,k}\psi_{h,k}(r_{h}),\qquad(3)$$

где $k_e(k_h)$ – угловой момент электрона (дырки), $m_e(m_h)$ – масса электрона (дырки), L – магнитная длина, $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$, $V_{eff,e}(r) = -V_h(r,d) + V_e(r,0) + V_{xc,e}(r)$, $V_{eff,h}(r) = -V_e(r,d) + V_h(r,0) + V_{xc,h}(r)$, $V_e(r,d) = 2\int \frac{n_e(r')dr'}{\sqrt{|r-r'|^2 + d^2}}$, $V_h(r,d) = 2\int \frac{n_h(r')dr'}{\sqrt{|r-r'|^2 + d^2}}$, $n_e(r) = \sum_k \psi_{e,k}^2$,

 $n_{h}(r) = \sum_{k} \psi_{h,k}^{2}$, d – расстояние между электронной и дырочной квантовыми ямами.

Здесь и далее используется экситонная система единиц: энергия измеряется в единицах $Ry_{ex} = e^2 / 2\epsilon a_{ex}$, а длина в единицах $a_{ex} = \epsilon \hbar^2 / \mu e^2$.

Для пространственно разделенных ЭД слоев при слабом перекрытии волновых функций в поперечном направлении можно пренебречь межслоевым обменно-корреляционным взаимодействием. Считаем, что все электроны и дырки являются спин-поляризованными, тогда

$$E_{xc} = \int \mathcal{E}_{x,e} n_e(r) d\mathbf{r} + \int \mathcal{E}_{x,h} n_h(r) d\mathbf{r},$$

где $\mathcal{E}_{x,e} = \alpha n_e, \ \mathcal{E}_{x,h} = \alpha n_h, \ \alpha = \pi \sqrt{2\pi} L.$

Уравнения Кона-Шэма решались численно для различных величин N и d. На рис. 1 приведены плотности электронов и дырок в случае неравных масс m_e и m_h . Видно, что с увеличением d плотность носителей уменьшается и имеет более протяженное состояние. Это связано с уменьшением кулоновского взаимодействия между электронами и дырками. Отметим, что профили плотностей имеют форму колец, несмотря на то, что состояния с нулевыми угловыми моментами заняты.

На рис. 2 и 3 представлены результаты вычислений энергии на одну ЭД пару $E_{eh}=E_t/N$ для N от 1 до 5. При N>5 значение E_{eh} слабо зависит от N при d < 0.5, однако E_{eh} при d = 0 с увеличением N уменьшается (вычисления проводились до N=10). Таким образом, прямые ЭД комплексы могут содержать большое число ЭД пар. С увеличением d происходит уменьшение N в ЭД комплексе и при больших d энергетически выгодным будет состояние с двумерным экситоном. Последнее состояние будет основным при d>0,8 для $m_h=m_e$ (рис. 4) и d>1,2 для $m_h=2m_e$ (рис. 5). Следует ожидать, что с уменьшением отношения m_e/m_h область стабильности ЭД комплекса с N>1 увеличивается.



Рис. 1. Профили плотности электронов (1 – d =0, 2 – d =3,6) и дырок (3 – d=0, 4 – d =3,6). (B =8 Тл, N =4, m_e =0,067, m_h =2 m_e)



Рис. 2. Зависимость энергии электронно-дырочной пары от расстояния между квантовыми слоями (*B* =8 Тл, *m*_e =0,067, *m*_h =*m*_e)



Рис. 3. Зависимость энергии электронно-дырочной пары от расстояния между квантовыми слоями (B = 8 Тл, $m_e = 0,067, m_h = 2m_e$)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края (проект № 16-42-230280).

Литература

1. Vasilchenko A.A. and Tolkachev D.M., Mod. Phys. Lett. B **30**,1650013 (2016).

2. Васильченко А.А., Копытов Г.Ф., Кривобок В.С., Ермохин Д.А., Известия высших учебных заведений. Физика, **59**, №10, 151 (2016).

3. Васильченко А.А., Копытов Г.Ф., Кривобок В.С., Известия высших учебных заведений. Физика, **61**, №2, 3 (2016).

4. Васильченко А.А., Копытов Г.Ф., Известия высших учебных заведений. Физика, **61**, №3, 52 (2016).

5. Васильченко А.А., Копытов Г.Ф., Известия высших учебных заведений. Физика, **61**, №5, 89 (2016).

6. Николаев С.Н., Багаев В.С., Кривобок В.С. и др., Известия РАН. Серия физическая, **82**, 486 (2018).

7. V. V. Zaitsev, V. S., Bagaev, T. M. Burbaev, *et al.*, Physica E, **40**, 1172 (2008).

8. V. S., Bagaev, V. S. Krivobok, Nikolaev S. N., *et al.*, Phys. Rev. B, **82**, 115313 (2010).

9. N. Pauc, V. Calvo, J. Eymery, *et al.*, Phys. Rev. B, **72**, 205324 (2005).

Abstract. The energy of the two-dimensional electron-hole complex is calculated in the framework of density functional theory. We found that the number of particles in the complex decreases with increasing interlayer distance for indirect electron-hole complexes in strong magnetic field.

ВЛИЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ Ni ПОКРЫТИЙ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ

С. С. Ануфрик, Н.Г. Валько, В.Ч. Белаш

Учреждение образования «Гродненский государственный университет им. Я. Купалы» 230023, Республика Беларусь, г. Гродно, ул. Ожешко, 22 e-mail: Anufrick@grsu.by, N.Valko@grsu.by

Никелевые покрытия обладают широким спектром практических применений как в машиностроении, в производстве строительных материалов, так и в отраслях промышленности, требующих декоративной отделки и защиты от коррозии.

Структура и свойства электролитических покрытий на поверхности изделий зависит от процесса зародышеобразования, условий электрокристаллизации. При этом формирование покрытий сопровождается адсорбцией на катоде различных примесей. К числу, которых относятся, в том числе, гидроокиси и поверхностно-активные вещества, включающиеся в кристаллическую решетку, деформирующих ее, обуславливая тем самым изменение свойств гальванических покрытий [1].

B настоящее разрабатываются время интенсивно И обработки никелевых покрытий, исследуются методы позволяющие формировать слои С повышенными характеристиками. В работах [2-3] эксплуатационными приведены результаты исследования действия рентгеновского излучения на электроосаждение покрытий, которые указывают на положительный эффект радиационного воздействия, способствующего формированию покрытий с повышенными защитными и физическими свойствами, вследствие радиационнопревращений облучаемых рентгеновским химических В излучением электролитах.

В настоящей работе представлены результаты исследования воздействия лазерного излучения YAG: Nd³⁺ лазера на структуру Ni покрытий, сформированных в поле рентгеновского излучения. Актуальность исследований связана с интересом к упрочнению

61

лазерным излучением поверхностности металлов, в том числе покрытий, полученных методом электролитического осаждения. Являясь высокоэнергетическим излучением, интенсивность которого соизмерима с энергией межатомной связи, лазерное излучение (ЛИ) позволяет локально за очень короткое время модифицировать структуру и свойства покрытий за счет импульсного характера воздействия.

Поэтому разработка режимов направленной модификации излучением гальванических покрытий Ni. лазерным сформированных В поле рентгеновского излучения, обеспечивающих получение требуемых параметров структурносостояния, с учетом морфологических фазового ИХ И структурных особенностей важным является научным И практическим направлением.

Покрытия, осажденные на сталь 08кп при плотности катодного тока 2 $A/дm^2$ с предварительным реверсом в течение 5 мин, были модифицированы излучением YAG:Nd³⁺ лазера (длина волны 532 нм, длительность импульса 16 нс, диаметр пятна излучения 6 мм, энергия генерации 200 мДж, плотность потока 5·10⁷ Bt/cm²).

C целью выявления структурных изменений на модифицированной поверхности покрытий, осажденных в поле рентгеновского излучения и вне его, исследования проводились в двух зонах: в центре лазерного воздействия (с-зона) и область, лежащая за пределами пятна лазерного воздействия, на краю так называемая контрольная зона (к-зона) [3]. покрытия, Морфология поверхности и элементный состав исследовались на электронном микроскопе LEO 1455VP растровом И X-Max^N микроанализаторе рентгеновском OXFORD **INSTRUMENTS.**

морфология Ha рис. 1 представлена поверхности излучением (ЛИ) модифицированных лазерным покрытий, осажденных в поле рентгеновского излучения и вне его. Сравнение снимков показывает, что поверхность покрытий, сформированных в поле рентгеновского излучения (рис. 1 а, в), после воздействия ЛИ менее возмущенная, чем поверхность покрытий, осажденных без радиационного стимулирования (рис. 1 б, г).

62



Рис. 1. Морфология поверхности покрытий, осажденных в поле рентгеновского излучения (а,в) и без облучения (б,г) после лазерного облучения в с-зоне (а,б) и на краю покрытия (k-зона), (в, г)

Сравнивая участки покрытий в k-зоне, которые не подвергались воздействию ЛИ, можно отметить, что морфология поверхности покрытий, сформированных в поле рентгеновского излучения (рис. 1, в) типичная для никелевых покрытий, осажденных из сульфатных электролитов [1]. Как видно, структура поверхности необлученных рентгеновским излучением покрытий (рис. 1, г) представляет собой конгломерат глобул, покрытых дисперсными кристаллитами. Образование дисперсных структур указывает на процессы нагрева всего покрытия вследствие поглощения лазерного излучения в с-зоне и его переноса на всю поверхность покрытия. Ухудшение адгезии и отслаивание покрытий от подложки вне зоны облучения (k-зона) обусловлено наличием зоны термического влияния ЛИ, размеры которой значительно лазерного воздействия. превышают область Исследование элементного состава на краю покрытия, вне зоны лазерного облучения, результатами коррелирует С исследования морфологии поверхности, приведенными на рис. 2. Из рис. 2

видно, что у покрытий, сформированных без рентгеновского излучения (б, г), концентрация железа и углерода значительно выше, а содержание никеля ниже, чем у покрытий, осажденных при воздействии рентгеновского излучения (а, в). Это, вероятно, обусловлено меньшим влиянием зоны термического возмущения ЛИ на облучаемые рентгеновским излучением в процессе осаждения Ni покрытия.



Рис.2. Морфология поверхности и концентрация элементов в покрытиях, осажденных в поле рентгеновского излучения (а,в) и без облучения (б,г) в k-зоне (без лазерного воздействия)

Литература

1. Точицкий Т.А., Федосюк В.М. Электролитически осажденные наноструктуры. Мн.: Изд. Центр БГУ, 2002. 352 с.

2.Valko N. Electrodeposition of zinc alloys in the presence of x-ray radiation field// Izvestia Vuzov. Physics, Vol.57, №12- pp.87-91.2014 3. Valko N. Electrodeposition of zinc alloys in the presence of x-ray radiation field // Известия Вузов. Физика, 2014. Т.57. №12. 87 с. 4. Ануфрик С.С., Валько Н.Г., Лукашик О.А. /Глава 24 в монографии Перспективные материалы и технологии /Под.ред. В.В. Клубовича. Т. 2., Витебск: УО «ВГТУ», 2017. 453 с.

Abstract. Nickel coverings possess a wide range of practical applications as in mechanical engineering, in production of construction materials, and in the industries demanding decorative finishing and protection against corrosion.

РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Zn_xCd_{1-x}S:Mn

Д.В. Волыхин, В.Г. Клюев, Н.С. Дубовицкая

Кафедра Оптики и Спектроскопии, Воронежский Государственный Университет, Россия, 394006, г. Воронеж, Университетская пл. 1, +7 (473) 220-75-19, volykhin.d@ya.ru

Аннотация. B работе представлено исследование люминесцентных свойств чистых и легированных марганцем коллоидных квантовых точек Zn_{0.5}Cd_{0.5}S в фотографической Показаны инертной желатине. размерные зависимости спектральных люминесцентных характеристик исследуемых квантовых точек. Представлено исследование время-разрешенной люминесценции вышеупомянутых квантовых точек.

Введение

Полупроводниковые (ODs) квантовые точки являются одними из самых многообещающих материалов ближайшего будущего. Благодаря их уникальным свойствам, QDs могут использоваться во многих областях науки и техники, таких как медицина, оптоэлектроника, фотовольтаика и многих других. Фотостабильность, изменение оптических спектральных характеристик при изменении размеров частиц, высокий квантовых выход фотолюминесценции (ФЛ) – одни из немногих QDs преимуществ для использования в вышеупомянутых областях. работе В данной ΜЫ проводим исследование оптических свойств Zn_{0.5}Cd_{0.5}S QDs, которые, как мы далее покажем, обладают всеми вышеупомянутыми преимуществами.

Оптические характеристики QDs и выводы.

Чистые и легированные марганцем образцы QDs Zn_{0.5}Cd_{0.5}S приготовлены при помощи водного синтеза в фотографической желатине [1]. Вариация состава и размеров QDs достигалось изменением условий синтеза, таких как температура

приготовления и количество прекурсоров (ZnCl₂, CdBr₂, MnCl₂, Na₂S). Как мы уже показали ранее, QDs, приготовленные такой формируются кубической c структурой методике кристаллической решётки. Спектры оптического поглощения исследуемых образцов смещаются в сторону больших длин волн при увеличении температуры синтеза с 40 °C до 85 °С и количества прекурсоров до 4 раз. Этот факт говорит в пользу увеличения среднего размера приготовленных QDs. Очевидно это проявлением квантового размерного эффекта [2]. является дифракции рентгеновской Анализ картин показал, что исследуемые образцы обладают тремя размерами: 1.7 нм, 1.9 нм и 2.1 нм. Ширина эффективной запрещенной зоны исследуемых образцов при этом составляет 3.55 эВ, 3.40 эВ и 3.22 эВ соответственно. Стоит отметить, что ширина эффективной запрещенной зоны чистых и легированных марганцем образцов идентична.

Для исследуемых QDs характерно наличие широких полос излучения в спектрах ФЛ (рис. 1 а) в области 400 – 800 нм (3.10 – 1.55 эВ). Для чистых Zn_{0.5}Cd_{0.5}S QDs наличие таких широких полос указывает на рекомбинационный характер (ФЛ на собственных дефектах). Вероятно, это ФЛ возникает на донорноакцепторных парах [1]. Полоса данной ФЛ смещается в сторону больших длин волн при увеличении размера QDs. Очевидно, что закономерность является следствием квантового ланная размерного эффекта. При этом максимум собственной полосы ФЛ смещается с 2.15 до 2.33 эВ при увеличении размеров частиц. Для легированных марганцем QDs характерна другая картина. В спектрах ФЛ таких образцов наблюдается новая полоса ФЛ в районе 600 HM. Это излучение относится внутреннему электронному переходу В d-оболочке марганца, ИОНОВ внедрённых в кристаллическую решётку ZnS [3]. Максимум этой полосы излучения немного смещается (с 2.04 до 2.08 эВ) при увеличении размера QDs. Вероятнее всего, это происходит из-за наложения двух полос излучения собственной ФЛ и ФЛ марганца. Вклад в результирующую кривую вносят обе полосы, при этом собственная ФЛ смещается при изменении размера. Таким образом, вероятно и смещение результирующей кривой. Отметим, что во всех случаях интенсивность собственной полосы

ФЛ меньше таковой у полосы марганца. Более того, при увеличении размеров, прослеживается явное доминирование полосы марганца, т. к. относительная интенсивность собственной ФЛ уменьшается.



Рис. 1. Спектры оптического поглощения (а), ФЛ и кривые затухания ФЛ в наносекундной (b) и микросекундной (c) областях для чистых и легированных марганцем образцов Zn_{0.5}Cd_{0.5}S QDs

Кривые затухания $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ QDs с размерами порядка 1.9 нм (спектр посередине рис. 1 а) представлены на рис. 1 (b, c). Исследования затухания ФЛ образцов QDs показали, что собственная ФЛ имеет время жизни порядка наносекунд, а излучение марганца порядка микросекунд. Это согласуется с предыдущими исследованиями [4]. Более того, ускорение затухания в наносекундном диапазоне в области собственной ФЛ говорит в пользу того факта, что происходит перенос энергии от центров ФЛ QDs к центрам излучения марганца.

Литература

1. Klyuev V G, Volykhin D V, Ovchinnikov O V, Pokutnyi S I 2016 *J. Nanophoton.* **10** 033507 Kayanuma Y 1988 *Phys. Rev. B* 38(14) 9797
Bhargava R N, Gallagher D, Hong X, Nurmikko A 1994 *Phys. Rev. Lett.* 72(3) 416.
Bol A A, Meijerink A 1998 *Phys. Rev. B* 58(24) R15997

Abstract. Investigation of luminescence properties of colloidal pure and Mn-doped $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ quantum dots in photographic gelatin are performed. Dependencies of luminescence spectral characteristics on particle size of pure and Mn-doped $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ quantum dots are shown. Time-resolved luminescence investigations of above mentioned quantum dots are presented.

КРИСТАЛЛЫ ДВОЙНЫХ ВОЛЬФРАМАТОВ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ИОНАМИ ҮЬ ДЛЯ ДАУН-КОНВЕРСИОННЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

А.И. Титов^{1,2}, Е. Sani³, А. Brugioni³, L. Mercatelli³, D. Parisi⁴, К.А. Субботин^{1,2}, Е.В. Жариков¹, Д.А. Лис¹

¹ Институт общей физики им. А.М.Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова д. 38, Москва, 119991 Россия тел. 7(916)295-8440 soubbot1970@gmail.com ² Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Миусская пл. 9, Москва, 125047 Россия ³ CNR-INO National Institute of Applied Optics, Largo E. Fermi 6, 50125 Firenze, Italy ⁴ NEST Istituto Nanoscienze-CNR and Dipartimento di Fisica dell'Università di Pisa, Largo B. Pontecorvo 3, 56127 Pisa, Italy

Солнечный возобновляемых свет ОЛИН ИЗ главных энергии. Однако обычные полупроводниковые источников р-п-переходом батареи ОДНИМ эффективно солнечные С преобразуют в электричество лишь те кванты солнечного света, энергия которых немного больше ширины запрещенной зоны материала фотоэлемента (Eg). Кванты с энергией меньше Eg пролетают сквозь фотоэлемент без пользы, а кванты с энергией, существенно выше Е_g преобразуются в электричество с весьма низким КПД [1]. Известно несколько путей повышения КПД солнечных батарей, однако, наиболее простой из них – это даунконверсия, при которой те кванты солнечного света, энергия которых в разы превышает Е_g, поглощаются специальным даунконверсионным серия слоем. этом происходит В слое электронных преобразований энергии возбужденного состояния, приводящих к образованию удвоенного количество вторичных квантов с вдвое меньшей энергией, слегка превышающей Е_g. Кажлый таких дочерних квантов, попадая затем ИЗ на фотоэлемент, генерирует в нем свою электронно-дырочную пару, и квантовый выход преобразования стремится к 200%.

69

разработке материалов даун-конвертеров При обычно исследуются различные схемы донор-акцепторного взаимодействия. При этом в случае фотоэлементов на кристаллическом кремнии (c-Si) идеальным акцептором является ион Yb³⁺ по причинам, подробно изложенным в [2, 3] и множестве других эту тему. Актуальной задачей является работ на поиск идеального донора и подходящей матрицы. В настоящий момент изучается несколько концепций донора: РЗИ с возбуждением в пределах 4f электронной оболочки (Er³⁺, Tb³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺, и т.д. [4, 5, 6, 7, 8]), РЗИ с 4f-5d переходами (Eu²⁺, Ce³⁺, и Yb²⁺ [9, 10, 11]), ионы d-элементов, в частности, Bi³⁺[10, 12]. Все эти схемы имеют свои недостатки.

В работах [2, 3, 13] мы изучили даун-конверсионные свойства кристаллов шеелитоподобных двойных молибдатов Yb:NaGd(MoO₄)₂ и Yb:NaLa(MoO₄)₂. Идея состояла в том, что в качестве донорных центров могут выступать ионные комплексы [MoO₄]²⁻ самой матрицы, люминесценция которых в родственных кристаллах АМоО₄ (A = Ca, Sr, Ba, Pb) в видимой области УФ-возбуждении спектра при известна давно [14. 15]. Полученные нами [2, 3] результаты указывают на то, что при больших концентрациях Yb механизм кооперативной даункристаллах весьма интенсивен, конвер-сии В ЭТИХ хотя выяснилось, что [MoO₄]²⁻ комплексы не имеют к этой даунконверсии никакого отношения [13]. Целью настоящей работы даун-конверсии являлось исследование родственных В вольфраматах и молибдо-вольфраматов.

выращивались на установке "Кристалл-2" Кристаллы методом Чохральского на воздухе с использованием Рt тиглей. проводилась образцов Ориентация С помощью Лауэрентгеновского рассеяния. Поляризованные спектры оптического поглощения (ОП) снимались на спектрофотометре Lambda900, Поляризованные Perkin-Elmer при 300K. спектры возбуждения (ФЛ) фотолюминесценции И спектры люминесценции (СВЛ) помощью снимались С спектрофлюориметра Fluoromax, Jobin-Yvon в L-конфигурации. ФЛ детектировалась ФЭУ для видимого диапазона, либо охлаждаемым InGaAs фотодиодом – для области 1 мкм.

Исследованные образцы перечислены в Таблице 1.

образец	Состав матрицы	Номинальная концентрация Yb (ат. %)
S1	$NaY_{2/3}Gd_{1/3}(WO_4)_2$	10
S2	$NaY(WO_4)_2$	10
S3	$NaY_{1/2}Gd_{1/2}(WO_4)_2$	10
S4	$NaY(WO_4)_2$	15
S5	$NaY(Mo_{1/2}W_{1/2}O_4)_2$	10

Таблица 1.

Формы поляризованных спектров ОП ионов Yb³⁺ при 300К во всех изученных образцах почти идентичны с заметным дихроизмом. Полуширина полос ОП составляет порядка 50 нм для обеих поляризаций. Интегральный коэффициент ОП образца S4 примерно в 1,5 раза больше, чем для образца S2, что говорит об аналогичной разнице в фактических концентрациях Yb³⁺ в этих двух образцах. Длинноволновая граница окна прозрачности для образцов Yb: NaY(WO₄)₂ (S2 и S4) проходит в районе 320 нм. Для Gd-содержащих S1 и S3 она смещена в длинноволновую область на 7-8 нм, кроме того, на спектрах образцов S1 и S3 есть небольшой пичок в районе 312 нм, соответствующий переходам на уровни ⁶P_J ионов Gd³⁺. В Mo⁶⁺ содержащем S5 эта граница проходит в районе 370 нм, в соответствии с [13]. Плеохроизма здесь не наблюдается.

Спектры ФЛ в районе 1 мкм при резонансном возбуждении в полосу Yb^{3+} типичны для этого иона в разупорядоченных средах. При этом интенсивность ФЛ образца S4 практически не превышает таковую для образца S2 (в отличие от поглощения), несмотря на повышенную концентрацию Yb. Вероятно, причиной этого является концентрационное тушение, типичное для ионов Yb³⁺ в твердых телах при таких концентрациях [2, 3, 16, 11].

При возбуждении излучением с $\lambda = 300-390$ нм в образцах также наблюдается интенсивная ФЛ ионов Yb³⁺. Поскольку у иона Yb³⁺ отсутствует ОП в этом диапазоне, единственный способ возбуждения ФЛ иона Yb³⁺ в данном случае – это безызлучательный перенос энергии возбуждения на Yb от донорных центров матриц. В отличие от резонансного ИК- возбуждения, при УФ-возбуждении интегральная интенсивность ФЛ ионов Yb³⁺ в образце S4 на 31% выше, чем в S2. По аналогии с ранее изученными системами [2-3] это означает наличие кооперативной даун-конверсии с размножением квантов. Данный процесс может быть использован для повышения эффективности солнечных батарей на основе с-Si. При этом эффективность переноса энергии возбуждения на Yb почти не зависит от вида трехвалентного катиона матрицы (Gd³⁺ или Y³⁺).

Как следует из СВЛ, диапазон УФ-возбуждения люминесценции Yb³⁺ для образцов S1-S4 простирается вплоть до 365 нм, а для образца S5 – до 410 нм. Таким образом, молибдаты более перспективны для применения в фотовольтаике, чем вольфраматы, поскольку на сине-зеленую область спектра приходится гораздо больше энергии солнечного света, чем на УФ-область.

Помимо ФЛ ионов Yb^{3+} в районе 1 мкм, при УФвозбуждении образцы демонстрируют также очень слабую широкополосную ФЛ матриц в видимом диапазоне. По аналогии с кристаллами CaWO₄ и CaMoO₄ эту люминесценцию можно связать с автолокализованным экситоном в вольфраматных и молибдатных комплексах [14, 15]. В молибден-содкржащем образце S5 спектр ФЛ матрицы существен-но отличается от таковых для вольфраматных образцов S1-S4.

СВЛ матрицы для образцов S1 и S3 содержит узкий пик на 310 нм, как и СВЛ ионов Yb³⁺. Это означает, что одним из механизмов заселения возбужденного состояния как Yb³⁺, так и активных центров матрицы является безызлучательный перенос энергии возбуждения от ионов Gd³⁺ (с уровней ⁶P_j). Однако, в остальном СВЛ ионов Yb³⁺ и активных центров матрицы не совпадают. Это означает, что автолокализованные экситоны в $[WO_4]^{2-}$ и $[MoO_4]^{2-}$ комплексах не принимают участия в даунконверсии на ионы Yb³⁺. Аналогичный вывод был ранее сделан по результатам измерений соотношений интенсивностей ФЛ ионов Yb³⁺ и [MoO₄]²⁻ комплексов при различных концентрациях иттербия в образцах, а также по результатам кинетических измерений для кристаллов Yb:NaGd(MoO₄)₂, Yb:NaLa(MoO₄)₂, Yb:CaWO₄ и Yb:CaMoO₄ [13].
Работа была выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 17-02-01245).

Литература

1. W. Shockley, H.J. Queisser.- J. Applied Physics, 32 (1961), 510-519.

2. К.А.Субботин с соавт.- Опт. и Спект. 2015, т. 119, с. 966-974.

3. К.А.Субботин с соавт.- Опт. и Спект. 2017, т. 123, № 7, с. 56

4. P. Vergeer, et. al.- Physical Review B, 71 (2005), 014119.

5. J.M. Meijer, et. al.- Physical Review B, 81 (2010), 035107.

6. J.T. Van Wijngaarden, et. al.- *Physical Review B*, 81 (2010), 155112.

7. L. Aarts, et. al.- J. Applied Physics, 106 (2009), 023522.

8. K. Deng, et. al.- Optics Express, 19 (2011), 1749-1754.

9. J. Zhou, et. al.- Chemical Physics Letters, 486 (2010), 116-118.

10. J. Zhou, et. al.- Optical Materials, 33 (2010), 153-158.

11. H. Zhang, et. al.- J. Rare Earths, 29 (2011), 822-825.

12. X.Y. Huang, et. al.- J. Applied Physics, 107 (2010), 063505.

13. К.А.Субботин с соавт.- ОСКС-2017: мат-лы ХХІІІ Междунар.

науч. конф. 17-23 сентября 2017 г., Краснодар, с. 262-266

14. V.B.Mikhailik, et. al.- J. Phys.: Cond. Mat., 17, 7209–7218 (2005)

15. N.Saito, et. al.- Bull. Chem. Soc. Jpn, 69 (1996), 2191-2194.

16. J.Sun, et. al.- J. Mater. Science 2014. V. 49. P. 527-531.

Abstract. The paper discusses the potential of Yb:NaY(WO₄)₂, Yb:NaY_{1/2}Gd_{1/2}(WO₄)₂, Yb:NaY_{2/3}Gd_{1/3}(WO₄)₂, and Yb:NaY(Mo_{1/2}W_{1/2}O₄)₂ crystals as down-converters for photovoltaic applications. The efficient ytterbium emission near 1 μ m obtained under UV-excitation, despite the absence of Yb³⁺ absorption lines in this range. This happens due to non-radiative energy transfer from unknown donor centers of the hosts to Yb³⁺ ions. The wavelengths range of UV-excitation of the Yb³⁺ emission can be tuned by changing the crystal chemical composition.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕНСИВНОСТИ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТРИЦАХ ПРИ 77 К

М.И. Дерябин, М.В. Ерина, Н.В. Жданова

Северо-Кавказский федеральный университет, Россия, 355009, ул. Пушкина, 1, т.i.deryabin@rambler.ru

В исследованиях механизмов и закономерностей влияния различных факторов на фотофизические процессы, протекающие с участием органических молекул в триплетном состоянии широко используются стеклообразные матрицы при 77К. При этом важную информацию часто получают из результатов исследования концентрационных зависимостей параметров этих процессов, в том числе и концентрации молекул в триплетном состоянии. Об изменении концентрации молекул в триплетном обычно судят ПО изменению интенсивности состоянии фосфоресценции. Если увеличение концентрации влечет за собой падение квантового выхода фосфоресценции, то говорят о ее концентрационном тушении. Следствием падения квантового выхода является отклонение концентрационной зависимости прямолинейной. Механизмы излучения OT интенсивности концентрации растворов квантовый на выход **ВЛИЯНИЯ** люминесценции бывают различные и они достаточно хорошо Отклонение концентрационной изучены [1]. зависимости интенсивности фосфоресценции от линейной может происходить и без изменения ее квантового выхода. Закономерности этой недостаточно. изучены настоящей работе В зависимости нелинейной приведены результаты исследования концентрационной зависимости примесных молекул В стеклообразных матрицах при 77 К, обусловленной уменьшением интенсивности возбуждающего света за счет поглощения в процессе его распространения в образце. Мы используем соотношение между квантовой интенсивностью следующее

фосфоресценции I_{ϕ} и числом молекул в триплетном состоянии N_T :

$$I_{\phi} = k_T^r N_T \tag{1}$$

где k_T^r — константа скорости излучательной дезактивации триплетных возбуждений, которая не зависит от концентрации (в нашем случае).

При непрерывном возбуждении и равномерном распределении возбуждающего света в образце число молекул в триплетном состоянии N_T и основном синглетном N_{S_0} соответственно равно:

$$N_T = k_{ex} N / (k_{ex} + A) \quad \mu \quad N_{S_0} = N / (k_{ex} A^{-1} + 1)$$
(2)

Здесь $k_{ex} = I_{ex}R$ — константа скорости перехода молекул из основного состояния S_0 в возбужденное синглетное состояние S_i , I_{ex} — интенсивность возбуждающего света, R = const, A — постоянная величина, определяемая соотношением констант скоростей внутримолекулярных переходов. Условия при которых $k_{ex} << A$ будем считать слабым возбуждением. Тогда (2) принимает вид:

$$N_T = k_{ex} N / A \quad \text{и} \quad N_{S_0} = N \tag{3}$$

В условиях слабого возбуждения мы пренебрегаем обеднением основного состояния в результате перехода части молекул в триплетное состояние. Если k_{ex} сравнимо по величине с A, то такое возбуждение будем считать мощным. В этом случае пренебрегать обеднением основного состояния нельзя, поскольку в триплетное состояние в этих условиях переходит от нескольких до десятков процентов молекул от общего их числа, а именно доля молекул в этих двух состояниях от общего их числа согласно (2) равна:

$$q_T = k_{ex} / (k_{ex} + A) \quad \mu \quad q_{S_0} = 1 / (k_{ex} A^{-1} + 1)$$
(4)

Признаком слабого возбуждения, согласно (1) и (3), является прямопропорциональная зависимость интенсивности I_{ϕ} от I_{ex} . В этих условиях константа скорости k_{ex} (с учетом ослабления возбуждающего света в образце изменяется по закону:

$$k_{ex}(x) = k_{ex}(0) \exp(-\varepsilon Cx), \qquad (5)$$

где ε – молярный коэффициент поглощения, C – концентрация раствора. Для $dN_T(x)$ справедливо равенство:

$$dN_T = k_{ex}(x)(lA)^{-1}Ndx, \qquad (6)$$

где *l* – длина образца.

Решением (6) является выражение:

$$N_T(x) = k_{ex}(0)(lA\varepsilon C)^{-1}N[1 - \exp(-\varepsilon Cl)].$$
(7)

При малых значениях εCl , которое определяется всеми тремя величинами, после разложения $\exp(-\varepsilon Cl)$ в ряд и ограничиваясь первыми двумя членами имеем:

$$N_T = k_{ex}(0) N A^{-1}.$$
 (8)

Поскольку N = CV, где V – объем исследуемой части образца имеем прямопропорциональную зависимость N_T от C. Очевидно, что понятие малой концентрации будет различным для разных значений ε и l.

Если $exp(-\epsilon Cl) \ll 1$, то N_T стремится к N_T^{max} равному

$$N_r^{\max} = k_{ex}(0)(lA\varepsilon C)^{-1}N$$
(9)

На рис.1 проиллюстрирована эта зависимость для бензофенона в стеклообразном толуоле.



Рис. 1. Зависимость числа триплетных молекул (интенсивности фосфоресценции) от *С* бензофенона в стеклообразном толуоле при 77 К — – теоретическая кривая, построенная с использованием (7) (*ε* =50 [2], *l*=0,4 см), *○*− экспериментальные значения

Обеднение основного состояния и его зависимость от x при мощном возбуждении делают зависимость $k_{ex}(x)$ более сложной, чем (5), а именно:

$$t^{-1}[k_{ex}(x) - k_{ex}(0)] + \ln[k_{ex}(x)/k_{ex}(0)] = -Bx, \qquad (10)$$

где $B = \epsilon C$. Выражение (10) следует из того, что для dk(x) имеет место равенство – $dk_{ex} = k_{ex}(x) [A^{-1}k_{ex}(x)+1]^{-1} C \epsilon dx$ с учетом (4). Это не позволяет получить в явном виде выражение для $N_T(C)$ и проанализировать его. Однако, с использованием численных методов нам удалось показать, что просветление среды при мощном возбуждении замедляет процесс концентрационного насыщения роста N_T при заданных ϵ и *l* в сравнении со слабым возбуждением. В качестве примера на рис. 2. приведены кривые концентрационных зависимостей $N_T/N_T^{max}(I_{\phi}/I_{\phi}^{max})$ для слабого $(k_{ex} << A)$ и мощного $(k_{ex} = A)$ возбуждений.



мощном – 2 возбуждении

При расчетах использовались следующие величины $\varepsilon = 5 \cdot 10^3$, *l*=0.1 см. Наблюдаемое различие концентрационной зависимости N_T/N_T^{max} ($I_{\phi}/I_{\phi}^{\text{max}}$) обусловлено разницей в функциях распределения $q(x) = dN_T(x)/dN(x)$ для этих двух условий возбуждения (рис.3).



Рис. 3. Зависимость q(x) для различных концентраций при слабом (а) и мощном (б) возбуждении. $1 - C = 10^{-3}$ моль/л, $2 - C = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $3 - C = 10^{-2}$ моль/л

Таким образом, результаты исследования показали, что нелинейный участок концентрационной зависимости интенсивности фосфоресценции органических молекул в отсутствие изменения ее квантового выхода зависит от ε , l и I_{ex} . Это необходимо учитывать при выборе условий эксперимента и интерпретации результатов исследований.

Литература

1. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения. Молекулярная люминесценция. М: Изд-во МГУ, 1989. – 272 с. 2. Турро Н. Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967. – 328 с.

Abstract. The effect of the concentration and parameters of the sample on the intensity of phosphorescence of glassy solutions of organic compounds with high concentration has been studied. The results obtained under uniform distribution of the intensity of the exciting light in the sample have been compared with them taking into account decrease of the intensity by absorption of light during its propagation along the sample. It is shown that dependence of the intensity of phosphorescence on concentration becomes nonlinear and tends to saturation as consequence of attenuation of the exciting light under it absorption. This effect was demonstrated in a glassy solution of benzophenone in toluene in the range of concentrations from 0.05 to 0.5 mol/l and thickness of the sample 4 mm.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ИОННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ В ОБЛАСТИ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

З.А. Алиев, М.Г. Какагасанов, А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов

Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН 367003, Россия, Махачкала, ул. Ярагского, 94. E-mail: amilaliev@rambler.ru

переходов Исследованиям фазовых кристаллах В В последние годы уделяется большое внимание [1]. Многие их них являются структурными переходами первого рода [2]. Известно, что в области фазового перехода первого рода «кристалл расплав» имеют место явления предплавления. Предпереходные явления наблюдаются в жидких кристаллах. Исследованы предпереходные явления в металлических сплавах. Можно предположить, что подобные предпереходные явления могут наблюдаться и при некоторых структурных фазовых переходах первого рода в кристаллах. Наряду с дифракционными методами эти явления могут с успехом изучаться и спектроскопическими методами, чувствительными к локальным взаимодействиям и нарушениям в кристаллической решетке. В настоящей работе мы исследуем структурные фазовые переходы первого рода в кристаллах перхлоратов калия (КСІО₄) и цезия (CsClO₄).

При атмосферном давлении KClO₄ имеет две полиморфные Низкотемпературная модификации. фаза Π имеет орторомбическую структуру типа барита, параметры решетки $a=9.840 \cdot 10^{-10}$ $b=6.012 \cdot 10^{-10}$ $c=7.806 \cdot 10^{-10}$ m. m. m пространственная группа *P_{nma}*. При температуре *T*₀=573 Κ происходит переход II-I сопровождающийся $\Delta H=15.1$ J/mol. Высокотемпературная фаза I имеет кубическую структуру, $a=7.515 \cdot 10^{-10}$ m, пространственная группа T⁴. При T=855 K кристалл плавится.

При атмосферном давлении CsClO₄ имеет несколько кристаллических модификаций. Низкотемпературная модификация III имеет орторомбическую структуру, параметры

решетки $a=7.813 \cdot 10^{-10}$ m, $b=9.848 \cdot 10^{-10}$ m, $c=6.029 \cdot 10^{-10}$ m, пространственная группа $P_{nma} - D_{2h}^{16}$. Фазовый переход III-II происходит при $T_0=482$ K с $\Delta H=7.5$ kJ/mol. Высокотемпературная фаза II имеет кубическую структуру, $a=7.99 \cdot 10^{-10}$ m, пространственная группа F_{m3m} - O_h^{5} .

Молекулярный анион ClO_4^- характеризуется следующими колебаниями: $v_1(A)$ – валентное полносимметричное колебание (935 cm⁻¹, рис. 2), $v_2(E)$ – дважды вырожденное колебание (463 cm⁻¹, рис. 1), $v_3(F_2)$ – трижды вырожденное колебание (1100 cm⁻¹), $v_4(F_2)$ – трижды вырожденное колебание (630 cm⁻¹).



Рис. 1. Температурная зависимость частоты v(T) и ширины $\delta(T)$ колебания $v_2(E)$ иона ClO_4^- в $KClO_4$

Исследования проводили методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) на спектрометре ДФС-24. Спектры КР, возбуждаемые аргоновым лазером (λ_0 =488 nm),

регистрировались при щелях монохроматора 100-150 mcm. Температуру образцов поддерживали с точностью $\pm 1^{\circ}$ C при помощи высокоточного регулятора температуры BPT-2 и измеряли отградуированной термопарой хромель-алюмель. Положение максимума спектральной полосы и её ширина измерялись с точностью ± 0.5 cm⁻¹ и ± 0.2 cm⁻¹ соответственно.

Результаты экспериментальных измерений показывают, что температура и фазовые переходы существенно влияют на спектры перхлоратов щелочных металлов. При этом изменению подвергаются практически все параметры полос: положение максимума (частота), форма и ширина контура, интенсивность. параметров Такие изменения колебательных полос при температурно-фазовых превращениях являются следствием возмущения характеристик молекулы за счет межчастичных взаимодействий. Под их влиянием претерпевают изменения равновесные длины связей, углы между связями и колебательные постоянные молекулы.

Общим для всех исследованных соединений в области колебания $v_1(A)$ является то, что температурные зависимости частот носят линейный характер и, как правило, частота уменьшается с ростом температуры. В точках фазовых переходов частоты колебаний изменяются скачками.

Температурные зависимости ширин носят приближенно экспоненциальный характер. Причины температурного уширения в спектрах кристаллов колебательных линий могут быть поворотно-релаксационного разными. В рамках механизма эксперименте наблюдаемые уширения В температурные зависимости ширин линий в спектрах КР перхлоратов можно связать с реориентационным движением анионов ClO₄⁻ в кристаллических решетках.

Сравнивая температурно-фазовые зависимости частот и ширин линий в спектрах КР КСЮ4 и CsClO4 в области колебаний v_2 и v_4 , мы также можем отметить как общие, так и отличающие их черты. Общим для обоих кристаллов является появление ярко выраженной предпереходной области (рис. 1, 2), свидетельствующей об изменении локального окружения аниона фазового перехода. Отличие задолго ДО В поведении

спектральных характеристик связано также с большим искажением перхлорат-иона в кристалле $KClO_4$. Это проявляется в том, что температурная зависимость ширины в перхлорате калия более близка к экспоненциальному виду, а также в том, что при снятии вырождения с колебания v_4 в $KClO_4$ в спектре KP проявляются все три линии, в то время как в $CsClO_4$ наблюдаются только две линии.



Результаты проведенных нами экспериментов доказывают существование предпереходной области в исследованных нами перхлоратах KClO₄ и CsClO₄. В этой области происходит изменение локального окружения перхлорат-ионов и, как

следствие этого, меняются структурно-динамические свойства солей задолго до структурного фазового перехода первого рода.

Литература

 Gerasimova Y.V., Oreshonkov A.S., Laptash N.M., Krylov A.S., Aliev A.R., Roginsky E.M. // Journal of Raman Spectroscopy. 2018. Vol. 49. First published: 6 April 2018. https://doi.org/10.1002/jrs.5374
 Алиев А.Р., Гафуров М.М., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 6. С. 1191– 1201.

Abstract. Processes of molecular relaxation in potassium perchlorate (KClO₄) and cesium perchlorate (CsClO₄) have been studied by Raman spectroscopy method. It is shown that in the investigated perchlorates KClO₄ and CsClO₄ the main mechanism of broadening of the vibrational bands is the rotational-relaxation one. The temperature dependences of the line widths observed in the Raman spectra observed in the experiment are associated with the reorientational motion of perchlorate ions in the crystal lattice. It has been established that the reorientation of ClO_4^- anions in crystals of perchlorates KClO₄ and CsClO₄ occurs according to the activation mechanism. Time and energy parameters of reorientation of anions are calculated. It was found that in crystalline perchlorates KClO₄ and CsClO₄ the structural phase transition of the first kind has a stretched character. The existence of a pretransitional region in the investigated perchlorates KClO₄ and CsClO₄ is shown. It is found that in the pre-transition region the widths of the vibrational bands vary little, sharply increasing at the point of phase transition. It is established that changes in the structural-dynamic properties and character of the local environment of ClO₄⁻ anions in the pretransitional region of perchlorates KClO₄ and CsClO₄ depend on the type of cation.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ТЕМПЕРАТУРУ СТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В RFe₃(BO₃)₄ (R = Ho, Er, Eu)

<u>Д.А. Ерофеев</u>^{1,2}, Е.П. Чукалина¹, И.А. Гудим³

 ¹ ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии Наук, 108840 г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, 5
 ² Московский Физико-Технический Институт, 141701, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д.9
 ³Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50/38 erofeev@isan.troitsk.ru

ферробораты Редкоземельные (P3) структурой co хантита (пространственная природного минерала группа симметрии R32) с общей формулой RFe₃(BO₃)₄, (R = Y, La–Lu) магнитными И нелинейными интересны оптическими свойствами. Особенности кристаллической структуры, отличный нуля магнитный момент ионов Fe³⁺ и взаимодействие OT земли магнитных подсистем железа И редкой приводят ферроборатов. свойствам P3 интересным магнитным Обнаруженный магнитоэлектрический эффект позволил отнести семейству мультиферроиков ферробораты К [1]. Спектроскопические исследования и, последующий на их основе, теоретический расчет параметров кристаллического поля И взаимодействий внесли обменных существенный вклад В объяснение физических свойств РЗ ферроборатов.

В ходе спектроскопического исследования легкоплоскостных соединений $RFe_3(BO_3)_4$ (R = Sm, Ho, Er, Eu) наше внимание привлекло наличие в трёх из них (R = Ho, Er, Eu) структурного фазового перехода I рода с понижением симметрии до пространственной группы $P3_121$ [2]. Причём данные о температурах фазовых переходов существенно разнились в зависимости от исследуемого образца. В таблице 1 представлены сведения, известные из литературы, об использованных методах регистрации температуры структурного фазового перехода в каждом из трёх исследованных соединений.

Таблица 1. Методы определения температуры структурного фазового перехода в RFe₃(BO₃)₄ (R = Ho, Er, Eu). DTA – дифференциальный термический анализ, KPC – спектры комбинационного рассеяния света, C(T) – температурная зависимость теплоёмкости, и спектры пропускания/поглощения

	DTA	КРС	C(T)	Спектроскопия
$HoFe_3(BO_3)_4$	✓			✓
ErFe ₃ (BO ₃) ₄	✓	✓		✓
EuFe ₃ (BO ₃) ₄			✓	✓

Целью представленного исследования является определение температуры структурных фазовых переходов как при низких гелиевых температурах (EuFe₃(BO₃)₄), так и при температурах выше комнатной (HoFe₃(BO₃)₄, ErFe₃(BO₃)₄) методом фурье-спектроскопии.

Образцы, находившиеся в нашем распоряжении, выращивались из раствора-расплава на основе тримолибдата висмута (100-n)%масс. $[Bi_2Mo_3O_{12} + pB_2O_3 + qR_2O_3] + n%$ масс. RFe₃(BO₃)₄. Концентрация (n) кристаллообразующих окислов, параметры p, q и температуры насыщения T_{нас} растворов-расплавов приведены в таблице 2. Кроме того, был специально выращен монокристалл EuFe₃(BO₃)₄ на основе вольфрамата лития Li₂WO₄.

Таблица 2. Концентрация n кристаллообразующих окислов, параметры p,q и температуры насыщения T_{нас} растворов-расплавов

	nue			
Кристалл	n	р	q	$T_{\text{Hac}}(^{\circ}C)$
ErFe ₃ (BO ₃) ₄	23,3	3,14	0,54	945
HoFe ₃ (BO ₃) ₄	25	3	0,5	960
EuFe ₃ (BO ₃) ₄	25	2,2	0,6	977

В результате сравнения характеров температурных зависимостей линий поглощения, обусловленных как фононными и *f-f* переходами R^{3+} В P3 ионах возбуждениями так монокристаллов RFe₃(BO₃)₄ установлено, что существенную роль в температуре структурного фазового перехода играет наличие в образце примесей. Возможными примесями являются молибден и висмут, попадающие из флюса в кристалл в процессе роста. Висмут – ион большого радиуса, увеличивает постоянную решетки. Экспериментально установлено, ЧТО температура

перехода обратно пропорциональна этой величине [3], Т_s понижается. Для HoFe₃(BO₃)₄ она составила $T_S = 360$ K, что на 70К меньше, чем в работе [3], где исследовались образцы, полученные методом твердофазного синтеза, не содержащие таких примесей. Совпадение $T_S = 431 \text{ K}$ для $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ с указывает работы [3] хорошее данными на качество монокристаллов. Температуры структурного фазового перехода, образцов $EuFe_3(BO_3)_4$ ($T_8 = 84$ K), нами для определенные вольфрамата лития, основе выращенных на совпали co значениями, полученными в работе [3]. Кроме того, был исследован спин-переориентационный переход I рода при $T_{SR} = 4 \text{ K в HoFe}_3(BO_3)_4$: Er 1ат.%, что позволило установить, что примеси РЗ ионов также понижают температуру фазового перехода в кристалле (вместо $T_{SR} = 4.7$ К в чистом кристалле). Причиной этого является анизотропия иона эрбия. Энергия Er^{3+1} иона В легкоплоскостной фазе основного состояния ферроборатов ниже, чем в легкоосной.

Литература

1. Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., Пятаков А.П., Кротов С.С., Камилов К.И., Иванов В.Ю., Мухин А.А., Звездин А.К., Кузьменко А.М., Безматерных Л.Н., Гудим И.А., Темеров В.Л. // Физика низких температур. 2010. Т. 36. № 6. С. 640.

2. Klimin S.A., Fausti D., Meetsma A., Bezmaternykh L.N., van Loosdrecht P.H.M., Palstra T.T.M. // Acta Cryst. B. 2005. V. 61. № 5. P. 481.

3. Yukio Hinatsu, Yoshihiro Doi, Kentaro Ito, Makoto Wakeshima and Abdolali Alemi. // J. Solid State Chemistry. 2003. Vol.172. P. 438.

Abstract. The optical spectra of oriented $RFe_3(BO_3)_4$ (R = Ho, Er, Eu) single crystals are studied by high-resolution Fourier transform spectroscopy. The analysis of the temperature-dependent spectra of phonon and f-f transition related absorption allows determining the temperatures T_S of structural phase transitions in the studied compounds. Using a single registration method and samples, containing different impurities due to the growth method, allowed us to determine that the presence of impurities generally lowers the temperature of the structural phase transitions in RFe₃(BO₃)₄. The data are compared to those available in the literature.

НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АССОЦИАТОВ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Zn_{0.5}Cd_{0.5}S И МОЛЕКУЛ ТИАЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

<u>А.И. Звягин</u>, А.С. Перепелица, М.С. Смирнов, О.В. Овчинников

ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет, 394018, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, телефон +7 (473) 220-75-21, email andzv92@yandex.ru, aperepelitsa@yandex.ru, smirnov_m_s@mail.ru, ovchinnikov_o_v@rambler.ru

В настоящее время большой интерес представляют гибридные системы, построенные на основе полупроводниковых квантовых точек, сопряженных с молекулами органических красителей. Вероятно получение новых свойств гибридных наноструктур, обусловленных взаимодействием компонентов. Данные объекты находят применение в различных областях науки и техники таких как биомедицина, фотоника, нелинейная оптика.

В работе исследовали нелинейно - оптические свойства гибридных ассоциатов коллоидных квантовых точек (КТ) Zn_{0.5}Cd_{0.5}S и молекул тиазиновых красителей. Использовали красители тионин (ТН), Азур А (AzA), метиленовый голубой (МВ), которые имеют пики оптического поглощения вблизи длины волны пробных импульсов. В зависимости от величины отстройки от резонанса и преобладающей формы красителя (мономеры, димеры), проявляется различный их нелинейно-оптический отклик [1].

Синтезированы КТ $Zn_0 \, {}_5Cd_0 \, {}_5S$ пассивированные тиогликолевой кислотой стабилизированные И желатиной. Методика приготовления КТ и исследование структурных свойств описаны в [2]. КТ имеют максимум поглощения вблизи средний размер порядка 1.9 нм. Ассоциаты 3.6 эВ и приготавливали путем вливания в раствор с КТ при постоянном растворов перемешивании водных красителей. Спектры

оптического поглощения полученных ассоциатов представлены на рис. 1(а).



Рис. 1. Спектры оптического поглощения ассоциатов КТ и молекул красителя (а), спектры оптического поглощения образцов сравнения (b)

При ассоциации все красители приняли форму с равным соотношением мономеры/димеры. Ранее получены данные о том, что димеризация красителя уменьшает оптический нелинейный отклик [1]. Полученные образцы сравнения для ассоциатов (раствор красителя с желатиной в том же соотношении что и в случае с КТ), демонстрируют преобладание мономерной формы красителя (рис. 1(b)), что свидетельствует о том, что в присутствии КТ молекулы красителя с большой вероятностью принимают димерную форму.

Исследование нелинейных оптических свойств проводили с стандартной методики сканирования. использованием Ζ Использовали вторую гармонику Nd³⁺: YAG лазера (LS-2132UTF, LOTIS TII) с $\lambda = 532$ нм, полученную в кристалле KDP. Импульсы имели длительность 10 нс при частоте повторения 1 Гц. Излучение лазера фокусировали линзой с фокусным расстоянием 30 см. Диаметр перетяжки пучка составлял 60 мкм. Z сканирование проводилось при двух энергиях пробных импульсов 0.22 мДж и 0.61 мДж. Образец помещали в 1 мм кварцевую кювету.

Чистые КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S не продемонстрировали нелинейного отклика как абсорбционного (открытая апертура), так и рефракционного (закрытая апертура). Ассоциаты также не

продемонстрировали рефракционного отклика, абсорбционный отклик представлен на рис. 2.



Рис. 2. Z сканы ассоциатов КТ и молекул красителей: a,b – КТ+ТН; c,d – КТ+АzА; e,f – КТ+МВ

Ассоциаты КТ:ТН (рис. 2 (a,b)) демонстрируют насыщение поглощения (SA) как и чистый раствор красителя [1], но вблизи фокальной плоскости линзы ассоциаты при энергии пробного импульса 0.22 мДж усиливали SA, а при энергии 0.61 мДж наблюдается увеличение провала в фокальной плоскости линзы, этому может способствовать усиления процесса обратного насыщение поглощения (RSA), либо двухфотонного поглощения (2PA).

В случае ассоциатов КТ+АzA (рис. 2 (с, d)) наблюдали увеличение SA по сравнению с AzA+желатина, в случае обеих энергий пробных импульсов, так же заметно уменьшение RSA либо 2PA в районе фокальной плоскости, по сравнению с образцом сравнения AzA.

Ассоциация КТ и молекул красителя МВ приводит к изменению нелинейного отклика при энергиях 0.22 мДж – наблюдается процесс SA, который отсутствует в образце сравнения. При энергии 0,61 мДж образец сравнения и ассоциаты демонстрируют одинаковый нелинейный отклик обусловленный RSA в молекулах MB [1].

Изменение нелинейных абсорбционных свойств образцов вероятностей изменением электронных можно связать С KT. молекулах красителя присутствии переходов В В требует Подтверждение данной гипотезы дополнительных исследований.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 18-32-00493 мол_а).

Литература

1. R.A. Ganeev, A.I. Zvyagin, O.V. Ovchinnikov, M.S Smirnov // Dyes and Pigments (2018) V. 149, P. 236-241.

2. Т.С. Кондратенко, И.Г. Гревцева, А.И. Звягин, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов // Оптика и спектроскопия (2018) Т. 124, № 5, С. 640-647.

Abstract. The nonlinear optical properties of hybrid associates of a colloidal quantum dot Zn0.5Cd0.5S and molecules of thiazine dyes under the action of 10 nanosecond laser pulses at a wavelength of 532 nm (the second harmonic of Nd3 +: YAG laser) are studied. A different nonlinear response of the associates is shown, depending on the dye, the saturation of the absorption and the reverse saturation of the absorption.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР InAlGaPAs/InP

<u>А.Е. Казакова¹</u>, Л.С. Лунин^{1,2}, М.Л. Лунина², Д.А. Арустамян¹

¹Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Россия, 346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения 132 ²Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, Россия, 344006, Ростов-на-Дону, ул. Чехова, 41 E-mail: kazakovaalena92@gmail.com

В настоящее время для создания фотопреобразователей используют соединения $A^{III}B^{V}$ [1-4]. Основой для создания каскадных солнечных элементов могут служить гетероструктуры AlInGaPAs/InP [2, 3, 5]. В работе проведено исследование функциональных характеристик изопериодных гетероструктур AlInGaPAs/InP.

Твердые растворы GaInPAs являются основой для большого количества полупроводниковых приборов [6]. Однако, возможно улучшить характеристики полупроводниковых приборов путем ведения пятого компонента в четырехкомпонентный твердый раствор. В связи с чем, был произведен расчет влияния добавки Al в твердый раствор GaInPAs на эффективность преобразования (рис.1).

Теоритически установлено, что небольшая добавка алюминия (x=0,01) позволяет повысить КПД до 46,3% для гетероструктур. $Al_{0,01}Ga_{0,15}In_{0,84}As_{0,35}P_{0,65}/InP$. Дальнейшее увеличение концентрации алюминия приводит к снижению эффективности преобразования. Это связано с тем, что при больших концентрациях Al существенно увеличивается ширина запрещенной зоны материала [7, 8]. Как видно из рис. 2, уже при концентрации алюминия 0,1 граница поглощения сдвигается с 1,1 мкм до 1 мкм.



Рис. 1. Влияние концентрации алюминия на КПД гетероструктур Al_xGa_vIn_{1-x-v}As_zP_{1-z}/InP





Введение небольшой добавки Al позволило СНИЗИТЬ рассогласование по КТР, и как следствие, повысить структурное полученных гетероструктур. совершенство Качество напрямую гетеропереходов влияет на эффективность преобразования, поскольку дефекты могут служить центрами рекомбинации, что существенно снижает величину генерируемого тока.

Работа выполнена в рамках госзадания грант №16.4757.2017/8.9 а также при финансовой поддержки РФФИ в рамках научного проекта 17-08-01 206 А.

Литература

1. Zh.I. Alferov, V.M. Andreev. V.D. Rumyantsev. In: *Concentrator Photovoltaic*, ed. by A. Luque and V. Andreev [Springer Ser. In Optical Sciences, **130**, 25 (2007)].

2. В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин. Пятикомпонентные твердые растворы соединений (новые материалы оптоэлектроники). (Ростов-на-Дону, Изд-во СКНЦ ВШ, 1992) с. 193.

3. В.В. Кузнецов, Л.С. Лунин, В.И. Ратушный. Гетероструктуры на основе четверных и пятерных твердых

растворов соединений. (Ростов-на-Дону, Изд-во СКНЦ ВШ, 2003) с. 376.

4. M.L. Lunina, A.E. Kazakova, D.A. Arustamyan. Study of properties of multicomponent heterostructures based on AIIIBV compounds. Source of the Document Solid State Phenomena, **2017**, 728 (2017).

5. А.Е. Казакова, М.Л. Лунина. Выращивание и исследование гетероструктур InAlGaPAs/GaAs. Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы XXIII Международной научной конференции, 17-23 сентября, 2017 / Краснодар. С. 180-184.

6. E.V. Andreeva, A.S. Anikeev, S.N. Il'Chenko, A. Chamorovskiy, S.D. Yakubovich. High-power single spatial mode superluminescent diodes at 675 nm, Electronics Letters, **53** (23), 1539 (2017).

7. В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, Т.А. Аскарян. О согласовании параметров кристаллической решетки и коэффициентов термического расширения в пятикомпонентных гетероструктурах на основе соединений A³B⁵. Изв. вузов. Физика, **1**, 59 (1989).

8. A. Rogalski. Opt.-Electron, 16(4), 458 (2008).

Abstract. This paper presents the results of studies photoelectric characteristics $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As_zP_{1-z}$ solid solutions grown on indium phosphide substrates.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФАЗОВЫХ ВОЛОКОННО– ОПТИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Ф.Н. Игнатьев, Ю.В. Лихарев

Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Москва, А-80, ГСП-3, 125993, Волоколамское ш., д. 4 Тел.: (903) 7208283, E-mail: f.n.ignatyev@mail.ru

Введение.

Оптические волокна широко используются В качестве физических величин: температуры, датчиков разнообразных механических напряжений и деформаций, скорости вращения и т.д. Основу таких приборов составляет изменения фазы световой волны, обусловленные инициируемыми контролируемой физической величиной изменениями геометрии и показателя преломления волокна. Оптические волокна используются также и для измерения поглощенных доз ионизирующих излучений излучениями (здесь И далее под ионизирующими (MM) понимается всякое излучение способное прямо или косвенно производить ионизацию атомов твердого тела). Однако в этом случае информация о поглощенной дозе ИИ, в отличие от вышеперечисленных ситуаций, передается преимущественно амплитудой световой волны. Изменения амплитуды световой волны обусловлены либо изменением оптической плотности либо инициируемой материала волокна, контролируемым излучением люминесценцией.

Предмет настоящей работы составляет анализ природы инициируемых ИИ фазовых эффектов и оценка фазовой чувствительности кварцевых оптических волокон.

Фазовая чувствительность кварцевых волокон к воздействию ИИ.

Фазовую чувствительность оптического волокна к нагрузке ИИ $\Delta \phi / (\phi \cdot D)$ можно определить выражением [1]

$$\frac{\Delta\phi}{\phi\Delta D} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial\Delta n}{\partial D} \right)_{\rho} + \frac{1}{\Delta D} \left\{ \varepsilon_z - \frac{n^2}{2} \left[(p_{11} + p_{12})\varepsilon_r + p_{12}\varepsilon_z \right] \right\}$$
(1)

Здесь: $\Delta D \equiv D(\vec{r},t)$ -поглощенная доза ИИ, \vec{r} и t - координата и время, n и Δn - показатель преломления сердцевины волокна и его изменение, в общем случае также зависящие от \vec{r} и t, p_{11} и p_{12} эластооптические коэффициенты материала волокна, ε_r и ε_z радиальная и осевая деформации сердцевины волокна, ρ плотность материала волокна. Из (1) следует, что анализируемая фазовая чувствительность волокна определяется радиационноинициируемыми деформациями и изменениями показателя преломления сердцевины волокна.

Исследования инициируемых ИИ эффектов в стеклах показывают, что в подавляющем большинстве практически актуальных ситуаций (при воздействии фотонного излучения, во всем интервале практически актуальных значений энергий фотонов, электронного и протонного излучений в интервалах энергий до 10 Мэв и 50 Мэв, соответственно) определяющую роль в изменении их диэлектрических и механических свойств играют, так называемые, "точечные" дефекты [2,3].

Возникновение точечных дефектов приводит к образованию локальных и квазилокальных уровней в спектрах электронных состояний твердого тела. Вследствие чего присутствие дефектов проявляется в виде, так называемых, полос наведенного поглощения (НП). Другим широко исследуемым проявлением дефектов является люминесценция.

Наряду с изменениями спектров поглощения и люминесценции точечные дефекты также являются источником изменений показателя преломления и упруго напряженного состояния стекла.

Исследования упруго-напряженного состояния твердого тела в присутствие точечных дефектов показывают, что инициируемые ими возмущения могут быть описаны методами континуальной теории деформаций [4]. В рамках континуальной теории точечный дефект принято рассматривать в виде центра дилатации, характеризующегося объемной силой $\vec{f}(\vec{r})$

$$\vec{f}(\vec{r}) = -K\Omega_0 \nabla \delta(\vec{r}), \qquad (2)$$

где K - модуль всестороннего сжатия материала, Ω_0 - "мощность" дефекта, приблизительно равная в кристаллах объему атома [4,5].

Центр дилатации (2) формирует в материале макроскопические поля смещений $\vec{u}(\vec{r})$

$$\vec{u}(\vec{r}) = \frac{\Omega_0}{12\pi} \times \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \times \nabla \frac{1}{r} \, .$$

Макроскопический характер инициируемых ИИ эффектов позволил ввести для их описания представление о дозовых коэффициентах [6] линейного расширения α_i и показателя преломления β_i . Согласно определению, указанные коэффициенты определяют изменения показателя преломления и относительного линейного размера тела при передаче ему единичной поглощенной дозы ИИ.

Свойства упруго-напряженного состояния твердого тела в условиях действия объемных сил определяются пространственным распределением этих сил, определяемых в рамках предлагаемой концепции поглощенной дозой ИИ.

Представления о дозовых коэффициентах и поглощенной дозе позволяют привести соотношения, связывающие напряжения σ_{ij} , i, j = x, y, z, и деформации ε_{ij} , i, j = x, y, z, твердого тела в условиях нагрузки ИИ к виду:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{E} \left[\sigma_{xx} - \sigma(\sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \right] + \alpha_i D, \quad \varepsilon_{xy} = \frac{\sigma_{xy}}{2\mu}$$

$$\varepsilon_{yy} = \frac{1}{E} \left[\sigma_{yy} - \sigma(\sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \right] + \alpha_i D, \quad \varepsilon_{xz} = \frac{\sigma_{xz}}{2\mu}$$

$$\varepsilon_{zz} = \frac{1}{E} \left[\sigma_{zz} - \sigma(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \right] + \alpha_i D, \quad \varepsilon_{yz} = \frac{\sigma_{yz}}{2\mu}$$
(3)

Здесь: *µ*, *E* - модули сдвига и растяжения материала в отсутствие нагрузки ИИ, *σ* - коэффициент Пуассона.

Обратные формулы имеют вид:

$$\sigma_{xx} = \lambda \cdot e + \frac{E}{1 + \sigma} \varepsilon_{xx} - \frac{\alpha_i ED}{1 - 2\sigma}$$

$$\sigma_{yy} = \lambda \cdot e + \frac{E}{1 + \sigma} \varepsilon_{yy} - \frac{\alpha_i ED}{1 - 2\sigma}$$
(4)

$$\sigma_{zz} = \lambda \cdot e + \frac{E}{1 + \sigma} \varepsilon_{zz} - \frac{\alpha_i ED}{1 - 2\sigma}$$

ГДе $\lambda = \sigma \cdot E / (1 + \sigma) (1 - 2\sigma)$ И $e = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$.

Использование в уравнениях (3) и (4) модулей растяжения и сдвига невозмущенного материала обеспечивается требованием относительной малости числа точечных дефектов в сравнении с регулярной сетки стекла числом атомов произвольно В выбранном макроскопическом объеме облучаемого тела. Следует отметить, что это требование практически не ограничивает сферу уравнений (3,4) в применимости задачах космического И авиационного приборостроения, предполагающих воздействие на приборы ИИ космического пространства, солнечного излучения и Т.П.

Используя представление о дозовых коэффициентах можно оценку входящих В (1)изменений выполнить показателя волокна, радиальной преломления сердцевины осевой И деформаций сердцевины волокна ε_r , ε_z в условиях произвольных пространственных распределений поглощенной дозы. Однако, проведенные к настоящему времени экспериментальные оценки дозовых коэффициентов линейного расширения силикатных предварительный носят характер стекол И позволяют С достаточной достоверностью оценить ЛИШЬ ИХ порядковое значение.

Литература

1. Ignatiev F.N. Irradiation induced phase and polarization phenomena in optical fibers. XIX Congress of the International Commission for Optics, Firenze, p.185, 2002.

2. Динс Дж., Винйард Дж. Радиационные эффекты в твердых телах. / Пер. с англ. - М.: ИЛ, 1960.

3. Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂ - Рига: Зинатне, 1985.

4. Косевич А.М. //Основы механики кристаллической решетки. М.: Наука. 1972. 280 с.

5. Эшелби Дж. //Континуальная теория дислокаций. М.: ИЛ. 1963. 247с.6.

6. Ignatiev F.N. The theses of the reports of the 7-th All-Union conference on radiating physics and chemistry of inorganic materials. Riga. p. 531,1988.

Abstract. The physical basis of the phase fiber-optic sensor of ionizing radiation is analyzed.

СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА РОМБИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ Eu²⁺ В ЛЮТЕЦИЙ-АЛЮМИНИЕВОМ ГРАНАТЕ

<u>А.П. Потапов¹</u>, В.А. Важенин¹, А.В. Фокин¹, М.Ю. Артёмов¹, А.Г. Петросян²

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19 ² Институт физических исследований НАН РА, Армения, Аштарак-2 e-mail: alexander.potapov@urfu.ru тел.(343)3899723

В работе [1] был исследован электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) высокоспиновых (S=7/2) ромбических (D₂) центров Eu²⁺ в лютеций-алюминиевом гранате (Lu₃Al₅O₁₂), легированном ионами европия с естественным содержанием изотопов (распространенность ¹⁵¹Eu - 48%, ¹⁵³Eu - 52%, ядерные спины обоих I=5/2). Большинство наблюдаемых переходов демонстрировали плохо разрешенную сверхтонкую структуру (СТС), вследствие чего в работе были определены только параметры тонкой структуры центров Eu²⁺ и оценена константа сверхтонкого взаимодействия (СТВ) для изотопа ¹⁵¹Eu.

Настоящая работа посвящена описанию СТС изотопов ¹⁵¹Eu и ¹⁵³Eu, которое стало возможным благодаря детальному исследованию слабоинтенсивных низкополевых внутридублетных переходов с разрешенной СТС. Для этого спиновый гамильтониан ромбической симметрии, использованный в [1], был дополнен членами ответственными за СТС:

$$H_{hfs} = A_z S_z I_z + A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + Q_z \left(I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right) + \frac{1}{3} Q_{xy} \left(I_x^2 - I_y^2 \right) - g_n \beta_n(\mathbf{BI}), \qquad (1)$$

где A_x , A_y , A_z – параметры сверхтонкого взаимодействия, Q_{xy} , Q_z – квадрупольного взаимодействия [2], g_n и β_n – ядерные g-фактор (${}^{151}g_n = 1.3856$, ${}^{153}g_n = 0.612$ [3]) и магнетон, S_i и I_i – операторы проекций ядерного и электронного спинов, **В** – индукция

магнитного поля. Оси z и y используемой системы координат, аналогично [1], совпадают с осями второго порядка группы симметрии позиции D_2 , параллельными осям C_2 кристалла, ось x параллельна третьей оси C_2 группы D_2 и оси C_4 кристалла.



Рис. 1. СТС двух низкополевых переходов при $\mathbf{B} \| C_2$ (120K) и расчетные положения и интенсивности компонент СТС (штриховые вертикальные отрезки – для изотопа ¹⁵¹Eu, сплошные – для ¹⁵³Eu)

В ориентациях магнитного поля **B**||C₂, **B**||C₃, **B**||C₄ (C_i – кристаллографические оси) два нижних по полю электронных перехода имеют похожую по структуре разрешенную СТС, показанную для **B**||C₂ на рис.1. Видно, что на каждом из переходов легко выделяются шесть эквидистантных компонент с интервалом ≈ 3.7 mT, которые логично приписать изотопу ¹⁵¹Eu. Равные интервалы между компонентами на переходах при **B**||**z** (нижний по полю) и **B**||**y** однозначно свидетельствуют, что для изотопа ¹⁵¹Eu квадрупольные константы Q_z и Q_{xy} много меньше A

и на структуру этих двух переходов влияния практически не оказывают. Расчетные положения и интенсивности компонент СТС изотопа ¹⁵¹Eu с константой A = -102 MHz показаны на рис. 1 штриховыми вертикальными отрезками.

СТС изотопа ¹⁵³Еи на рис. 1 по сравнению с ¹⁵¹Еи, выглядит На переходе при В||z наблюдается также иначе. шесть интенсивных, но уже не эквидистантных компонент (интервалы между крайними компонентами примерно на 0.3 mT меньше, чем три средних), а на переходе при $\mathbf{B} || \mathbf{y}$ – восемь интенсивных компонент. Расчет СТС ¹⁵³Еи только с константой сверхтонкого взаимодействия ¹⁵³A=-45 MHz, полученной из ¹⁵¹A с учетом табличного отношения ядерных магнитных моментов ${}^{151}\mu/{}^{153}\mu =$ 2.264 [3], дает эквидистантные шестерки компонент, что противоречит эксперименту. Следовательно, имеет место заметный вклад в СТС квадрупольного взаимодействия. Для перехода, наблюдаемого в ориентации **B**||**z**, параметром гамильтониана (1), нарушающим эквидистантность секстета сигналов, может быть только Q_{xy} , а для наблюдаемого при $\mathbf{B} \| \mathbf{y}$ необходимо учесть еще и Q_z . Оказалось, что ${}^{153}Q_{xy} = \pm 56.5$ MHz, а ¹⁵³ Q_z =∓10.2 MHz (т.е. Q_z и Q_{xy} разного знака). Расчетные положения и интенсивности всех компонент СТС для ¹⁵³Eu показаны на рис. 1 сплошными вертикальными отрезками.

При **В** $\|C_3$ и **В** $\|C_4$ в спектрах ЭПР Eu²⁺ также наблюдается по 2 перехода с достаточно разрешенной СТС от обоих изотопов. Идентификация компонент СТС слабоинтенсивных всех низкополевых переходов позволила использовать резонансные определения компонент для параметров положения ЭТИХ Минимизацией среднеквадратичного (1).гамильтониана отклонения расчетных и экспериментальных частот до 6 MHz в 42 резонансных магнитных полях компонент СТС для изотопа ¹⁵³Eu с использованием матрицы энергии 48 порядка ((2S+1)×(2I+1)) получено: ${}^{153}A_x = {}^{153}A_y = {}^{153}A_z = -45(1)$ MHz, ${}^{153}Q_{xy} = ^{153}Q_z = 10(3)$ MHz. Выбор знаков квадрупольных 56(5) MHz. констант поясняется далее.

Разрешить проблему знаков удалось с помощью изотопа 151 Eu, влияния на CTC которого квадрупольных констант в ориентации **B**||C₂ (рис. 1), а также на низкополевых

внутридублетных переходах с разрешенной СТС при **B**||C₃ и **B**||C₄, не было заметно. Для оценки квадрупольных констант изотопа ¹⁵¹Eu воспользуемся табличным отношением ядерных квадрупольных моментов ¹⁵¹Q/¹⁵³Q = 0.393 [3] и предположим, что ¹⁵¹Q_z = ¹⁵³Q_z ×0.393 = ∓4 MHz, a ¹⁵¹Q_{xy} = ¹⁵³Q_{xy} ×0.393 = ±22.2 MHz. В ориентации **B**||C₃ есть переход с частично разрешенной СТС (рис. 2). Очевидно, что наблюдаемая структура этого перехода сформирована наложением компонент СТС двух изотопов, но вследствие большей сверхтонкой константы у изотопа ¹⁵¹Eu, за крайние компоненты структуры отвечает именно он.



Рис. 2. Экспериментальный (b) и симулированные спектры СТС перехода при **B**||С₃, использованного для определения знаков квадрупольных констант, при соотношениях знаков *Q*_z и *Q*_{xy} для обоих изотопов "минус-плюс" (a) и "плюс-минус" (c)

На рис. 3 представлен расчет положений и интенсивностей компонент СТС этого перехода для двух соотношений знаков констант Q_z и Q_{xy} обоих изотопов с приведенными выше значениями: "минус-плюс" (рис. 3а) и "плюс-минус" (рис. 3b). В первую очередь обращает на себя внимание разность в положениях и интенсивностях двух групп компонент СТС изотопа ¹⁵¹Eu, выделенных на рис. 3 горизонтальными

квадратными скобками. Их существование приведет к появлению одной сторон структуры дополнительной только С ИЗ наблюдаемой компоненты, соизмеримой по величине с шестью ¹⁵¹Eu. Спектры, симулированные основными для С использованием представленных на рис. З результатов расчета положений и интенсивностей компонент СТС обоих изотопов (Гауссова форма линии шириной ≈1.25 mT). также С Сравнение представлены рис. 2. экспериментально на С регистрируемой структурой (спектр b на рис. 2) однозначно свидетельствует в пользу соотношения знаков квадрупольных констант "плюс-минус", т.е. константы Q_z обоих изотопов имеют положительный знак, а константы Q_{xy} – отрицательный.



Рис. 3. Расчетные положения и интенсивности (сплошные вертикальные отрезки для изотопа ¹⁵¹Eu, штриховые – для ¹⁵³Eu) компонент СТС перехода на рис. 2 при соотношении знаков квадрупольных констант Q_z и Q_{xy} для обоих изотопов "минус-плюс" (а) и "плюс-минус" (b)

С учетом этих знаков минимизацией среднеквадратичного отклонения расчетных и экспериментальных частот до 6 MHz в 49 резонансных магнитных полях компонент СТС для изотопа ¹⁵¹Еи получено: ¹⁵¹ A_x =¹⁵¹ A_y =¹⁵¹ A_z =-102(2) MHz, ¹⁵¹ Q_{xy} =-21(5) MHz, ¹⁵¹ Q_z =4(3) MHz.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для Уральского федерального университета (3.6115.2017/8.9). Измерения проведены на спектрометре Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» Уральского федерального университета.

Литература

1. В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.Р. Асатрян, А.Г. Петросян, А.В. Фокин, М.Ю. Артемов. ФТТ **59**, 1323 (2017).

2. М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. М., Атомиздат, 1977, 272 с.

3. Таблицы физических величин. Справочник /Под ред. акад. И.К. Кикоина. М., Атомиздат, 1976, 1008 с.

Abstract. The parameters of the hyperfine and quadrupole interactions of the ¹⁵¹Eu and ¹⁵³Eu isotopes of rhombic Eu^{2+} centers in $Lu_3Al_5O_{12}$ single crystals doped with europium ions with a natural abundance of isotopes are determined.

РАЗРАБОТКА ОДНОМОДОВЫХ РАЗВЕТВИТЕЛЕЙ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ КВАЗИПЛАНАРНЫХ ВОЛНОВОДОВ В СТЕКЛЕ

М.М. Векшин, В.А. Никитин, Н.А. Яковенко

Кубанский государственный университет 350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

интегрально-оптических Разработка схем аналогов электронных микросхем, в которых передача информации и функции ее обработки осуществляются на оптическом уровне, имеет большие перспективы развития, обусловленные свойствами световой волны. Методы формирования оптических стекле путем ионного обмена обладают микроструктур в широкими возможностями для создания интегрально-оптических схем различного функционального назначения для систем связи и оптической обработки информации [1].

Цель настоящей работы – разработка одномодовых разветвителй оптического излучения, использующих в основе своего функционирования интерференцию волноводных мод (MMI – multimode interference) в квазипланарном слабонаправляющем ионообменном волноводе в стекле.

MMI-разветвитель Волноводный состоит ИЗ входного одномодового канала, широкого квазипланарного многомодового и происходит разделение мощности волновода, в котором оптического излучения на части, и выходных одномодовых каналов, имеющих форму S-изгибов (см. рис. 1(а)). Физический принцип разделения мощности оптического излучения основан электромагнитного отображении распределения на поля оптического излучения, входного для многомодового волновода, набор образов, формирующихся на его идентичных на интерференции определенной длине волновода счет 3a распространяющихся волноводных мод [4].

На рис. 1(b) приведены размеры основных частей разветвителя. Базовые параметры ММІ-разветвителя – длина и ширина многомодового канала, W_{MM} и L_{MM} , соответственно. На

рисунке также обозначены L_s — длина S-изгибов, D_s — расстояние между соседними волноводами на выходе разветвителя, W_{SM} — ширина входного, волноводов S — изгибов и выходных прямолинейных волноводов. Все эти волноводы должны быть одномодовыми. L_{IN} и L_{OUT} — длина входного и выходных волноводов, соответственно.



Рис. 1. Интегрально-оптические ММІ-разветвитель оптического излучения 1*3: схематический трехмерный вид – (а) и пространственная топология на основе S-изгибов – (b)

Расчет параметров разветвителя производится следующим образом [2]. Ширина канала W_{MM} должна такой, чтобы волновод поддерживал по меньшей мере *N*+1 моду по ширине для 1*N, глубине волновод разветвителя ПО должен быть одномодовый. Необходимо определить длину биений фундаментальной моды и моды первого порядка волновода в соответствии с формулой

$$L_{\pi} = \frac{4N_{eff}W_{MM}^2}{3\lambda},$$

где *Neff* – эффективный показатель преломления фундаментальной моды многомодового волновода, λ – длина волны оптического излучения. При возбуждении симметричных мод четного порядка (m=0, 2, 4, 6...) единственный образ источника входного излучения, который ему идентичен, формируется при длине многомодового волновода $L_{MM} = {}^{3L_{\pi}}/_{4}$. Мультиплицированные образы входного излучения формируются на более коротких расстояниях – разветветвитель l * N имеет длину многомодового волновода $L_{MM} = \frac{3L_{\pi}}{4N}$.

С целью уменьшения излучательных потерь в разветвителе целесообразно S-изгибы использовать не на основе прямолинейных волноводов, а изгибы на основе совмещенных дуг полуокружностей. Длина волноводных S-изгибов выбирается обеспечения минимальных излучательных соображения ИЗ потерь в них – на уровне 0,1 дБ, также необходимо учитывать когерентную связь волноводной моды и излучательных мод, счет изгибов, ЧТО будет приводить порождаемых за к неравномерному делению мощности разветвителем. Следует отметить, что расстояние между соседними одномодовыми волноводами S-изгибов на выходе разветвителя D_s для стыковки с линейкой волоконных световодов должно быть равно 250 мкм. Отсюда требование следует значению К минимально допустимого радиуса кривизны S-изгибов.

Минимальная длина входного волновода и выходных прямолинейных сегментов – L_{IN} и L_{OUT} , выбирается с учетом минимизации указанного выше эффекта интерференции излучательных мод и волноводной моды. Во входном волноводе этот эффект имеет место за счет неизбежной технологической децентровки стыкуемого с ним волоконного световода.

Параметры волноводов разветвителя, всех кроме многомодового, технологии получения соответствуют одномодовых на длине волны 1,55 мкм каналов в стекле К-8 за счет термического ионного обмена Ag⁺-Na⁺. Приращение показателя преломления на поверхности было выбрано равным 0,025. Многомодовый по ширине волновод формируется при тех же технологических параметрах, но через щель в маске большей ширины, соответственно он будет одномодовый по глубине. Ширина и длина многомодового волновода являются предметом оптимизации.

Для расчета эффективного показателя преломления мод волноводов и распределения полей их мод был использован метод конечных элементов, посредством которого решалось волновое уравнение. На рис. 2 представлено распределение электрического поля фундаментальной моды TE₀ многомодового волновода – (а) и одномодового волновода, используемого в разветвителе – (b).



Рис. 2. Распределение электрического поля фундаментальной моды TE₀ многомодового квазипланарного волновода – (а) и одномодового волновода – (b)

Расчет и оптимизация параметров ММІ-разветвителей 1*3 и 1*5 был производен с помощью конечно-разностного метода распространяющегося пучка.

Выполнен расчет параметров разветвителя 1*3. Длина многомодового волновода определяется как $L_{MM} = {}^{3L_{\pi}}/_{12}$ [2]. Однако, как показали расчеты, оптимальное значение длина многомодового волновода отличается от вычисленного по этой формуле на 8% и составляет 1,5 мм при ширине многомодового волновода 62 мкм. На рис. 3 показано картина распространения оптического излучения в разветвителе 1*3.



Рис. 3. Картина распространения оптического излучения в разветвителе 1*3
Расчетное значение вносимых потерь – 0,5 дБ. Расчетная продольная длина S-изгибов составляет 4 мм для разнесения выходных каналов на 250 мкм относительно центрального. Радиус кривизны волноводов S-изгибов – 20 мм. Входной и выходные прямолинейные каналы имеют длину по 1 мм. Таким образом, длина всего разветвителя составляет 7,5 мм.

Произведен расчет параметров разветвителя 1*5. Длина $L_{MM} = \frac{3L_{\pi}}{20}$ определяется многомодового волновода как И составляет 0,8 мм при указанной выше ширине многомодового волновода. Топология разветвителя показана на рис. 4(a), а на распространения рис. 4(b) показана картина оптического излучения в разветвителе.



Рис. 4. (а) – Пространственная топология ММІ-разветвителя 1*5, (b) – картина распространения оптического излучения в разветвителе

Расчетное значение вносимых потерь разветвителя – 0,6 дБ. Расчетная продольная длина S-изгибов для разветвителя 1*5 составила 6,5 мм для разнесения всех выходных каналов на 250 мкм между собой. Длина всего устройства – 9,3 мм.

Таким образом, проведена разработка разветвителей на интерференции эффекта межмодововой основе В ионообменных волноводах слабонаправляющих В стекле С градиентным профилем показателя преломления. К достоинствам **ММІ-разветвителей** следует отнести их малые размеры по сравнению оптическими разветвителями стандартной С древовидной архитектуры. Недостатками таких разветвителей строгие требованию являются К контролю параметров технологического процесса их изготовления и малый спектральный диапазон их функционирования.

Литература

1. Никитин В.А., Яковенко Н.А. Электростимулированная миграция ионов в интегральной оптике. Краснодар: КубГУ, 2013. 245 с.

2. Soldano L.B., Pennings E.C.M. Optical multi-mode interference devices based on self-imaging : principles and applications // Journal of Lightwave Technology, 1995, Vol. 13, N4, P. 615-627.

Abstract. The design of multimode interference integrated-optic splitters has been made. Splitters are based on weak-guided waveguides in glass with gradient index profile. Optimal topology for minimum insertion loss and coupling with optical fiber arrays are determined.

РЕКОНСТРУКЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМИЧЕСКОГО ИОННОГО ОБМЕНА Аg⁺–Na⁺ В СТЕКЛЕ К-8

М.М. Векшин, В.А. Никитин, Н.А. Яковенко

Кубанский государственный университет 350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Методы формирования оптических микроструктур в стекле путем ионного обмена обладают широкими возможностями для создания интегрально-оптических схем различного функционального назначения.

Для разработки и изготовления элементов интегральной оптики и микролинз путем различных вариантов ионного обмена [1-2] необходима информация о распределения стекле в концентрации внедряемых ионов, как экспериментальная, так и полученная в результате физико-математического моделирования технологического процесса. Моделирование основано на решении описывающего бинарный ионный обмен двумерного и трехмерного уравнения диффузии [1] при различных его формах для термического ионного обмена и для электростимулированной миграции ионов. В качестве внедряемых ионов наиболее часто используют ионы серебра, процесс ионного обмена происходит в смеси солей AgNO₃ и NaNO₃.

Расчет концентрации ионов серебра в приповерхностном возможен стекла только при известных слое значениях самодиффузии серебра коэффициента $D_{A\sigma}$ И отношения коэффициентов диффузии ионов серебра и натрия М. Переход от распределения концентрации ионов серебра к распределению показателя преломления волновода, что необходимо для расчета характеристик, требует знания приращения его оптических показателя преломления Дл на поверхности. Эти 3 параметра – $\{D_{Ag}, M, \Delta n\}$ не входят в число паспортных данных серийно выпускаемых оптических стекол, поэтому необходима методика для определения их значений.

Цель работы состоит в разработке методики одновременного определения параметров ионного обмена в

стекле К-8 $\{D_{Ag}, M, \Delta n\}$ по измеренным значениям эффективных показателей преломления многомодовых планарных волноводов.

Изготовление планарного волновода методом термического ионного обмена описывает одномерное уравнение диффузии [1]:

$$\frac{\partial C_{Ag}}{\partial t} = \frac{D_{Ag}}{1 - (1 - M)C_{Ag}} \left[\frac{\partial^2 C_{Ag}}{\partial y^2} + \frac{(1 - M)}{1 - (1 - M)C_{Ag}} \left(\frac{\partial C_{Ag}}{\partial y} \right)^2 \right], \tag{1}$$

где C_{Ag} – относительная концентрация внедряемого иона серебра, $C_{Ag} = c_{Ag}/c_0$, c_{Ag} – концентрация ионов серебра, c_0 – начальная концентрация ионов натрия в стекле.

Восстановление параметров Δn , D_{Ag} , M основано на построении специального метода определения профиля показателя преломления планарного волновода n(y), которому бы однозначно соответствовал профиль распределения концентрации $C_{Ag}(y,t)$ – решение уравнения (1):

$$n(y) = n_s + \Delta n \cdot C_{Ag}(y),$$

где *n_s* – показатель преломления стеклянной подложки.

Разработана методика одновременного определения трех параметров $\{D_{Ag}, M, \Delta n\}$, построенная на основе оптимизационных алгоритмов, которая не предполагает какойлибо информации о виде распределения профиля и сводится к следующим действиям:

1. Вводятся начальные приближения для всех трех параметров $\{D_{Ag}, M, \Delta n\}$.

2. Определяется распределение концентрации ионов серебра по глубине стеклянной подложки $C_{Ag}(y,t)$ путем решения нелинейного уравнения диффузии (1).

3. Рассчитываются значения эффективных показателей преломления волноводных мод N_{eff} посредством решения волнового уравнения для напряженности электрического поля E TE-мод планарного волновода:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial y^2} + \left(k_0^2 n^2(y) - N_{eff}^2\right)E = 0,$$

где $k_0 = 2\pi \lambda$ – волновой вектор вакуума, λ – длина волны оптического излучения.

Полученные таким путем значения N_{eff} сопоставляются 4. с набором измеренных значений эффективного показателя преломления n_{eff}. Данные n_{eff} получают путем измерений углов возбуждения мод призменного изготовленного планарного Если многомодового волновода. ОНИ не согласуются С приемлемой степенью точности, формируется новая набор параметров $\{D_{Ag}, M, \Delta n\}$, исходя из значений предыдущих, и процесс повторяется, пока не достигается необходимая степень точности приближений расчетных значений N_{eff} к измеренному набору этих значений.

Блок-схема для описанных расчетов показана на рис. 1. Был использован симплекс-метод многомерной оптимизации Нелдера-Милда с заменой переменных, позволяющая учитывать ограничения на диапазон поиска.



Рис. 1. Блок-схема определения параметров ионного обмена

Оптимизационная задача сводится к поиску минимума целевой функции

$$F = \sum_{m} \left(N_{eff}^{(m)} - n_{eff}^{(m)} \right)^2,$$

где $N_{eff}^{(m)}$, $n_{eff}^{(m)}$ –расчетные и измеренные эффективные показатели преломления порядка "*m*", соответственно.

Восстановление значений $\{D_{Ag}, M, \Delta n\}$ предполагает знание некоторой исходной информации о диапазоне поиска искомых параметрах величин трех И 0 других оптических И технологических параметров волноводов. Должны быть известны оптического излучения, рабочая длина волны показатель преломления стеклянной подложки – стекла К-8, значения эффективных показателей преломления n_{eff}, время ионного обмена. В любом случае, приращение показателя преломления на поверхности Δn должно быть по меньшей мере больше чем величина разности $n_{eff}^{(0)} - n_s$, где $n_{eff}^{(0)}$ – показатель преломления фундаментальной моды. Отношение коэффициентов диффузии находится в интервале от 0 до 1.

диффузии решения нелинейного уравнения Для И определение распределения $C_{Ag}(y,t)$ использована конечно-Крэнка-Николсона. разностная неявная схема Расчет эффективных показателей преломления планарных волноводов проводился методом матрицы передачи для многослойного волновода, который был получен из градиентного путем его разделения на большое число слоев.

Для точности реконструкции повышения параметров ионного обмена была использована информация об эффективных преломления нескольких образцов показателях планарных многомодовых волноводов, изготовленных при одной температуре, но с различными временами ионного обмена, и, следовательно, различным модовым составом. Восстановление проводилось для всех образцов и результаты сопоставлялись между собой, так как очевидно, что величины D_{Ag} и M должны быть одни и те же

Былт использованы следующие технологические параметры изготовления планарных волноводов в стекле K-8 путем ионного обмена $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$ в смешанном расплаве солей $AgNO_3$ и $NaNO_3$:

молярное соотношение солей 1:10, температура ионного обмена 350°С, время ионного обмена – 30, 60, 120 и 180 минут. Волноводы имели, соответственно, 5, 6, 9 и 10 мод на длине волны 0.63 мкм.

Результаты реконструкции по различным образцам: значения M=0.02-0.03; $\Delta n=0.057 \div 0.06$; $D_{Ag} =0.0006-0.0007$ мкм²/с, что хорошо соотносится с параметрами аналогичного ионного обмена Ag⁺-Na⁺ в силикатном стекле ВК-7 [3].

Восстановленная форма профиля для Ag⁺-волноводов в стекле К-8 приведена на рис. 2. С точностью менее 2% она аппроксимируется гауссовой функцией.



Рис. 2. Реконструированное распределение профиля показателя преломления волновода, полученного путем термического ионного обмена Ag^+-Na^+

Таким образом, разработана и апробирована методика восстановления параметров ионного обмена $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$ в стекле

К-8: коэффициента самодиффузии внедряемого иона серебра, отношения коэффициентов самодиффузии ионов серебра и натрия и максимального приращения показателя преломления волновода, возможность ЧТО дает задавать данные ДЛЯ технологического процесса (ширину щели в маске, температуру и диффузии, стимулирующее напряжение) время для формирования волноводов с заданными оптическими характеристиками.

Литература

1. Tervonen A., West B.R., Honkanen S. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review // Optical Engineering. 2011. Vol. 50. №7. P. 071107-1÷0711071-15.

2. Никитин В.А., Яковенко Н.А. Электростимулированная миграция ионов в интегральной оптике. Краснодар: КубГУ, 2013. 245 с.

3. Cheng H., Ramaswamy R.V. Simulation of tapered transitions in ion-exchanged channel waveguides // Applied Optics. 1990. Vol. 29. №8. P.1150-1156.

Abstract. The reconstruction of parameters of ion-exchange process Ag^+-Na^+ in glass K-8 has been made. The self-diffusion coefficient of silver ion, the ratio of self-diffusion coefficients of silver and sodium and the maximum refractive change at optical waveguide surface are determined.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОАНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ PbF₂-EuF₃

<u>М.Н. Маякова¹</u>, О.Б. Петрова², А.В. Галушкина², А.В. Хомяков², В.В. Воронов¹

¹Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38 ²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9 e-mail: mn.mayakova@gmail.com

дифторидов структурой флюорита Для co характерно образование гетеровалентных твёрдых растворов M_{1-x}R_xF_{2+x} (M= Ca, Sr, Ba, Pb, a R = P33), причем область гомогенности для этих твердых растворов может достигать 50 мол.%. Твердые растворы на основе дифторида свинца перспективны в качестве новых функциональных материалов в различных областях фотоники. Фторид свинца кристаллизуется в двух модификациях: сильно фазовый первого замороженный переход рода ИЗ низкотемпературной модификации структурным co типом котунита (пр.гр. *Рпта*) в высокотемпературную модификацию со структурой флюорита (пр.гр. *Fm*3*m*) происходит при 335-360°С [1] и необратим при нормальном давлении. Наибольший интерес вызывает именно кубическая высокотемпературная модификация фторида свинца и твёрдые растворы на её основе.

В этом контексте представляет интерес исследование фазообразования в системе PbF_2 - EuF_3 и уточнение границ существования твёрдых растворов со структурой флюорита ($Fm\overline{3}m$), а также исследование спектрально-люминесцентных свойств полученных образцов.

В данной работе методом соосаждения из водных растворов при комнатной температуре и твердофазным синтезом при $T = 550^{\circ}$ C в системе PbF₂ - EuF₃ получены образцы во всём диапазоне концентраций.

При синтезе методом соосаждения из водных растворов однофазные образцы твёрдого раствора на основе фторида свинца получены в диапазоне концентраций европия в исходном растворе от 7 до 45 мол.%. Образцы, синтезированные из растворов с меньшим номинальным содержанием европия в исходном растворе, двухфазные и помимо твёрдого раствора на кубического фторида свинца (пр.гр. $Fm\overline{3}m$, основе a 5.9240±0,0005 Å) содержат ромбический фторид свинца (пр.гр. Параметр решетки твердого раствора Pnma). на основе кубического фторида свинца во всех двухфазных образцах соответствует составу $Pb_{0.93}Eu_{0.07}F_{2.07}$. Это говорит 0 стабилизации европием кубической модификации фторида Параметр решетки ромбического фторида свинца. свинца незначительно монотонно убывает с увеличением его доли в двухфазном образце. Размеры областей когерентного рассеяния кубической фазы составляют 20-40 нм, а отсутствие уширения на рентгенограмме линий соответствующих ромбической модификации фторида свинца указывает на частицы микронных размеров для этой фазы. Твердый раствор на основе кубической модификации фторида свинца образуется при содержании европия в исходном растворе до 45 мол.%. При увеличении содержания европия до 50 мол. % и выше осаждаются двухфазные образцы, содержащие помимо твердого раствора на основе фторида свинца, твердый раствор на основе фторида европия со структурой β-YF₃ (ромбическая сингония, пр. гр. *Рпта*). Рефлексы на рентгенограмме чистого фторида европия соответствуют рефлексам EuF₃ со структурным типом LaF₃ (тригональная сингония, пр. гр. $P\overline{3}c1$).

Твердофазным синтезом при температуре 450-550°С с использованием фторирующей атмосферы также были синтезированы поликристаллические образцы с содержанием фторида европия: от 5 до 20 мол.% с шагом 5 мол.% и далее от 20 до 80 мол.% с шагом 10 мол.%. Образцы, полученные из смеси с содержанием фторида европия от 5 до 50 мол.% однофазны, рассчитанные параметры решетки ложатся на прямую заданную уравнением $a = 5,940 - 0,237 \cdot x$ (Å), где x - мольная доля Eu³⁺. При увеличении содержания фторида европия в исходной смеси до 60

мол.%, осаждается вторая фаза на основе ромбической (*Pnma*) модификации трифторида европия. Таким образом, раствор состава $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$ при твердофазном методе образуется в более широком диапазоне концентраций Eu.

На спектрах фотолюминесценции (ФЛ) синтезированных твердых растворов (рис. 1) различимы характерные переходы Eu^{3+} с уровней ${}^{5}D_{0}$: ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ (575-578 нм), ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ (дублет 591, 596 нм), ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ (полоса 610-620 нм), ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ (652 нм), ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ (700 нм).



Рис. 1. Нормированные спектры ФЛ материалов 30 EuF₃- 70 PbF₂

Расщепление линии перехода между вырожденными уровнями ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ не наблюдается, что свидетельствует об одинаковом локальном окружении для всех ионов Eu^{3+} . Сравнение интенсивности линий соответствующих переходам ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ позволяет сделать вывод о симметрии кристаллического поля иона Eu^{3+} [2-3]. Доминирование по

интенсивности полосы соответствующей магнитному дипольному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ над электронным дипольным переходом ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ говорит о близком к центросимметричному окружении Eu^{3+} . Сравнение соотношений интенсивностей переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ позволяет делать выводы о степени центросимметричности структуры: в образцах, синтезированных методом соосаждения из водных растворов, в среднем, центросимметричность меньше, чем в образцах, полученных твердофазным методом. В области стабилизации кубической структуры действуют противоположных два механизма: собственно стабилизация структуры и образование кластеров. Причем, при растворном синтезе в гетеровалентном твердом растворе успевает сформироваться более равновесная структура с соответствующими кластерами. При прокаливании образцов, полученных методом соосаждения из водных растворов, при температуре 600°C повышается степень кристалличности структуры, о чём говорят более узкие и хорошо разрешённые линии на спектрах люминесценции (врезка рис. 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ грант № 14-13-01074 П.

Литература

1. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Успехи химии (2004). Т. 73, № 4. С. 404-434.

2. Weber J., Optical properties of ions in crystals; Crosswhite, H. M., Moose, H. W., Eds.; Interscience: New York, **1967**. P. 467.

3. Асеев В.А., Колобкова Е.В., Некрасова Я.А., Никоноров Н.В., Рохмин А.С. Аseev // *Физика и механика материалов* (2013). Т.17. № 2. С.135-141.

Abstract. The PL spectra of solid solutions in the PbF_2 -EuF₃ system were studied. Samples were obtained by coprecipitation from aqueous solutions and sintering in a solid state. The study of photoluminescence spectra of single-phase samples showed a more crystalline and more symmetrical structure for samples obtained by coprecipitation with additional heat treatment. Samples obtained by solid-phase synthesis are more centrosymmetric than those obtained by coprecipitation. In general, solid solutions of fluorite type $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$ are characterized by a high degree of symmetry.

РЕККУРЕНТНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

О.В. Мкртычев

филиал ФГБОУ ВО «БГТУ им. В. Г. Шухова» в г. Новороссийске 353919, г.Новороссийск, ул.Мысхакское шоссе, д.75, тел.(факс) 88617-221333, e-mail: oleg214@ya.ru

При изготовлении тонкоплёночных покрытий обобщаются многие приёмы и достижения производственных технологий. Одним из достоинств при этом является возможность выбора оптимальными материалов параметрами получения С ДЛЯ требуемых характеристик В пассивных элементов. виду постоянного усложнения интегральных схем электроники, возникает необходимость моделировать BO многих задачах оптических И геометрических характеристик определения синтезируемых плёнок. В работах [1-4] экспериментально и теоретически исследовались проблемы взаимодействия мощного импульсного излучения со стеклянными образцами, покрытыми наноразмерными плёнками. В числе ряда задач, возникающих при таком взаимодействии излучения с веществом, важную роль определения задачи играют оптических и геометрических характеристик покрытий неразрушающими методами. Аналитическое рассмотрение таких задач [5-7] позволило улучшить метод определения показателя преломления каждого слоя и его толщину по результатам спектрофотометрии.

Литература

1. Мкртычев О.В., Шеманин В.Г. Лазерное абляционное разрушение наноплёнок на поверхности стеклянных образцов // Известия Уфимского научного центра РАН. 2015. № 2. С. 5–10.

2. Мкртычев О.В., Привалов В.Е., Фотиади А.Э., Шеманин В.Г. Лазерная абляция нанокомпозитов // Научно-технические ведомости санкт-петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. 2015. Выпуск 1(213). С. 128–135.

121

3. Shemanin V.G., Mkrtychev O.V. The optical strength of the glass nanocomposites at laser ablation // Journal of Physics: Conference Series. 2015. V. 653. No. 1. P. 012012.

4. Mkrtychev O.V., Privalov V.E., Fotiadi A.E., Shemanin V.G. Laser ablation studies of nanocomposites // St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. 2015. Iss. 1. P. 82–86.

Мкртычев О. В. Аналитическое исследование энергетических коэффициентов отражения и преломления света // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. 2012. № 4. С. 36–37.

6. Мкртычев О.В. Аналитическое исследование взаимодействия световых волн с системой плоскопараллельных сред // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. № 6. С. 239–241.

7. Кадрик К.А., Мкртычев О.В. К динамике и кинематике энергетического взаимодействия с системой плоскопараллельных или концентрических сред // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. № 1. С. 238–242.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВКЛЮЧЕНИЯ ЛАЗЕРНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

С.С. Ануфрик, С.Н. Анучин

Учреждение образования «Гродненский государственный университет им. Я. Купалы» 230023, Республика Беларусь, г. Гродно, ул. Ожешко, 22 e-mail: Anufrick@grsu.by

Исследованы комплексы включения лазерных красителей с β-CD в водно-этанольных растворах, модифицированных наночастицами серебра. Процесс комплексообразования сопровождается изменением формы и положения спектров поглощения, флуоресценции и возбуждения. Изучен процесс встраивания красителей в полость β-CD в зависимости от типа молекул и их структуры. Модификация комплексов включения наночастицами серебра отражается на их спектрально-люминесцентных характеристиках.

Реализация широких возможностей практического применения лазеров на красителях связана с дальнейшим улучшением их параметров, определяемых, в первую очередь, характеристиками растворов красителей. Молекулы циклодекстринов привлекают возможностью их использования для модификации фотофизических и фотохимических свойств большого числа органических соединений. Вместе тем, С циклодекстринов, возможности именно ИХ способность a модифицировать фотофизические и фотохимические свойства органических молекул, изучены недостаточно. Циклодекстрины, формируя комплексы включения с органическими молекулами, могут менять их фундаментальные оптические свойства, и непосредственно влиять на излучательные и безызлучательные процессы путем воздействия на молекулярное окружение, а добавки наночастиц. посредством Создание также высокоэффективных активных сред перестраиваемых лазеров на включения с циклодекстринами комплексов основе И ИХ модификация наночастицами представляет большой интерес,

123

вследствие создания новых лазерных сред с улучшенными характеристиками. [1]

Формирование комплекса включения красителя с β-CD отражается на положении и форме полос поглощения и флуоресценции даже в исходном этанольном растворе. Добавка воды улучшает растворимость циклодекстрина и красителя в этанольных растворах, а комплексообразование предохраняет краситель от димеризации и фотораспада.

Объектами исследований являлись комплексы включения 6G 160 1. родамина И феналемина c Bкумарина циклодекстрином, модифицированные наночастицами серебра. Красители для эксперимента выбирались различных типов а точки зрения высокой эффективности генерации, также с хорошей растворимости, различных И размеров молекул. Соотношение «краситель-циклодекстрин» равнялось 1:5 [2]. Концентрация наночастиц серебра в растворе соответствовала моль/дм³). (5.10^{-5}) красителя Эффективность концентрации встраивания определялась изменениям В спектрах ПО флуоресценции, возбуждения поглощения, указанных соединений по сравнению с их этанольными растворами.

Модификация комплексов включения осуществлялась наночастицами серебра, размером ~10-20 нм.

На рис. 1 представлены спектры поглощения и флуоресценции кумарина 1 в этаноле и его комплекса включения с β-циклодекстрином и наночастицами серебра в водноэтанольном растворе.



Рис. 1. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) кумарина 1 в этаноле, комплексе включения с β-циклодекстрином и в комплексе, модифицированном наночастицами серебра

Как видно из рис. 1, спектры поглощения и флуоресценции кумарина 1 при образовании комплекса включения с β-CD испытывают батохромный сдвиг на 10 нм соответственно. обусловлено изменением спектров Смещение сольватного окружения молекулы красителя из-за взаимодействия его с βциклодекстрином. Полное встраивание невозможно, поскольку кумарина 1 равен ~1432 Å³, а объём молекулы объём гидрофобной полости β-CD равен 262 Å³, что превышает её объём в ~5 раз. Батохромное смещение спектра поглощения и флуоресценции (рис. 1) связано с комплексообразованием за счёт встраивания диметиламинофенильной группы в полость β-CD. Дальнейшее вхождение ограничивается стерическим фактором, поскольку ширина кумаринового ядра с метильной группой составляет ~11 Å, что больше диаметра полости β-CD (6,6 Å) [2,3].

Модификация комплекса включения наночастицами серебра приводит к дальнейшему батохромному сдвигу спектров поглощения и флуоресценции (5-10 нм), а также возрастанию поглощения на длинноволновом краю спектра. Такое изменение в объясняться двумя спектрах может механизмами: взаимодействием молекул красителя С наночастицами В комплексе включения, а также собственным поглощением наночастиц серебра. Возможно, также возрастание потерь в коротковолновой области из-за добавки воды в этанольный раствор. Наличие наночастиц серебра привело к снижению интенсивности флуоресценции на коротковолновом краю спектра (~2,5 раза), и значительному её возрастанию в длинноволновой области.

Спектр возбуждения кумарина 1 при образовании комплекса включения также смещается на ~10 нм в длинноволновую область по сравнению с этанольным раствором. При этом максимум интенсивности и форма спектра возбуждения соответствуют спектру поглощения красителя кумарин 1.

На рис. 2 представлены спектры поглощения и флуоресценции родамина 6G в воде, водно-этанольном растворе и комплекса включения с β-CD и наночастицами серебра. В водном растворе родамина 6G происходит коротковолновое смещение основной полосы поглощения и флуоресценции на ~15 нм по сравнению с этанольным раствором. Это обусловлено тем, что в воде возникает агрегация молекул родамина 6G с образованием димеров [4]. При этом, резко падает квантовый выход флуоресценции (с 97 % в этаноле до менее 10 % в воде). Однако, образование комплекса включения с β-CD в водноэтанольном растворе сопровождается обратным смещением флуоресценции, полос поглощения И основных положение соответствует этанольному раствору которых С резким разгоранием флуоресценции (до ~ 95 %).



Рис. 2. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) родамина 6G в воде, этаноле, комплекса включения с β-циклодекстрином и комплекса, модифицированном наночастицами серебра

Как отмечается в работе [5] удельное количество молекул воды ассоциированных с молекулой циклодекстрина может достигать 14. Этого вполне достаточно, чтобы обеспечить для молекулы этанольную сольватную оболочку родамина 6G в β-CD. Встраивание молекулы родамина 6G во внутреннюю полость βциклодекстрина может происходить лишь частично, вследствие значительных размеров самой молекулы красителя. Поскольку объём молекулы родамина 6G равен ~2564 Å³, она может входить в полость CD либо одной из этилированных аминогрупп -NH-C₂H₅ (V ~92,78 Å³), либо частью карбоэтоксифенильной группы ---С₆H₅--СООС₂H₅ ширина которой составляет 6,39 Å, что сравнимо с диаметром полости β -CD (6,6 Å) [3].

В [6] показано, что молекула родамина 6G может содержать два изомера, отличающихся пространственной ориентацией

этиламиногрупп, при этом плоскостная структура родаминового ядра сохраняется, а карбоэтоксифенильная группа ориентирована перпендикулярно плоскости остова молекулы. В следствии этого возможно также встраивание карбоэтоксифенильной группы молекулы в полость β-CD. Экранирование молекулы родамина 6G этанольной сольватной оболочкой снижает взаимодействие его с β-CD и приводит к устойчивому равновесному состоянию подтверждается отсутствием комплекса, что смещения рассматриваемых спектров. Стабилизация комплекса включения осуществляется слабым межмолекулярным взаимодействием с водородных связей двух этиламиногрупп образованием И карбоэтоксигруппы родамина 6G внутри гидрофобной оболочки β-CD. При этом формируется мицелярный комплекс, внешняя которого образована несколькими оболочка (минимум 3) молекулами β-CD в воде, а внутренняя содержит частично встроенные в макроцикл циклодекстрина молекулы родамина 6G сольватированные этанолом.

Модификация 6G комплексов включения родамина наночастицами серебра практически не отражается на форме и положении спектров поглощения, флуоресценции и возбуждения. в спектре поглощения появляется дополнительный Однако области 400 максимум В НМ связанный поглощением С наночастиц серебра, а в спектре флуоресценции возрастает интенсивность свечения в максимуме и длинноволновой области (600-680 нм) [7].

Анализ спектров возбуждения показывает, что все они сохраняют свою форму вне зависимости от растворителя и комплексообразования с β-CD и наночастицами серебра.

На рис. 3 представлены спектры поглощения (a) И флуоресценции (б) феналемина 160 и его комплекса включения с водно-этанольном растворе. Спектр β-CD В поглощения феналемина 160 (рис. 3,а) при образовании комплекса включения испытывает небольшой батохромный сдвиг (~2-5 нм). При добавке в комплекс включения наночастиц серебра в спектре поглощения наблюдается появление дополнительного соответствующего максимума, длине волны максимума наночастиц. Спектр флуоресценции при поглощения ЭТОМ не изменяется (рис. 3,б). Добавка наночастиц практически

127

серебра в комплекс включения привела лишь к незначительному уширению спектра флуоресценции. Все это, а также снижение интенсивности флуоресценции на коротковолновом краю спектра возбуждения свидетельствует о слабом межмолекулярном взаимодействии феналемина 160 с β-CD.



Рис. 3. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) феналемина 160 в этаноле, комплексе включения с β-циклодекстрином и в комплексе, модифицированном наночастицами серебра

Стерические препятствия (объём И форма молекулы феналемина 160) не способствуют встраиванию его в макроцикл β-CD. Однако, значительно меньший объём аминогруппы (34,63 Å³) обеспечивает полное её встраивание в полость молекулы β-CD [3]. Наличие аминогруппы в структуре, приводит к сильной локализации заряда на кумариновом ядре молекулы феналемина 160, который при встраивании экранируется β-CD, что не отражается на спектрах поглощения и флуоресценции. Стабилизация комплекса обеспечивается образованием связей макроцикла водородных аминогруппы внутри И карбонильной группы – с внешней гидрофильной оболочкой β-CD.

Литература

1. Лазеры на красителях / под ред. Ф.П. Шефера. – Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. С. 360

2. Асимов, М.М. Генерация водного раствора комплексов включения аминозамещенных кумаринов с β-циклодекстрином /

М.М. Асимов [и др.] // Квантовая электроника, 18:11 -1991, - С.1308–1310.

3. Лосев В.Ю., Дерябина Г.И. Компьютерное моделирование атомных и молекулярных орбиталей. Методические указания. Самара: Изд-во «Самарский университет», 1996. – 33 с.

4. Асимов, М.М. Исследование особенностей формирования комплекса включения β-циклодекстрина с родамином 6Ж / М.М. Асимов, [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. 1997.- №12

Капустин, Методы 5. M.A. получения нанокомплексов биологически веществ активных С циклическими физико-химических свойств олигосахаридами, анализ их И использование в пищевом производстве / М.А. Капустин [и др.] // Труды БГУ-2016, т. 11, ч. 1 - Мн.: Изд-во БГУ, 2016, с. 73-100

6. Абрамов, А.Ф. Изомеры родамина Ж / А.Ф. Абрамов [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии, 1977. - №6(25), с. 10-22

7. Зейниденов, А.К. Влияние наночастиц серебра на электронные переходы в молекулах красителей и генерационные характеристики жидкостных лазеров на их основе / Зейниденов А.К., Ибраев Н.Х., Кучеренко М.Г. // ВЕСТНИК ОГУ, - №9, - Т.170, - 2014, - С. 96-102

Abstract. Complexes of inclusion of laser dyes with β -CD in the waterethanol solutions modified by silver nanoparticles are investigated. Process of complex formation is followed by change of a form and the provision of ranges of absorption, fluorescence and excitement. Process of embedding of dyes in β -CD cavity depending on type of molecules and their structure is studied. Modification of complexes of inclusion by nanoparticles of silver is reflected in their spectral and luminescent characteristics.

НЕЛИНЕЙНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА ДВУМЕРНОГО СУПЕРКРИСТАЛЛА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК: БИСТАБИЛЬНОСТЬ, АВТОКОЛЕБАНИЯ И ГИПЕРХАОС

<u>Р.Ф. Маликов¹</u>, И.В. Рыжов², Р. А́. Zapatero³, А.В. Малышев^{3,4}, В.А. Малышев⁵

¹Башкирский государственный педагогический университет им.М.Акмуллы,450000 Уфа, Email:rfmalikov@mail.ru ²Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Россия, 191186, С.-Петербург, Мойка 48, телефон (812)3144885, Email:igoryzhov@yandex.ru ³GISC, Departamento de F'ısica de Materiales, Universidad Complutense, E-28040 Madrid, Spain, E-mail: a.malyshev@fis.ucm.es ⁴Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, ул. Политехническая, 26, 194021 С. Петербург ⁵Zernike Institute for Advanced Materials, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, The Netherlands

телефон (+3150)8508131, Email:v.malyshev@rug.nl

Суперкристаллы (СК), сфабрикованные из полупроводниковых квантовых точек (ПКТ), представляют собой класс новых мате-риалов, не существующих в природе, так называемых *мета-материалов* [1,2]. Методы современной нанотехнологии позволяют синтезировать такие объекты [3]. Оптические свойства СК зависят от размера КТ, их формы, химического состава и геометрии решетки и могут быть целенаправленно контролируемы (см. публикацию [4] и ссылки в ней).

В настоящей работе мы теоретически исследуем нелинейный оптический отклик двумерного СК, состоящего из ПКТ. Благодаря высокой плотности ПКТ и их большой силе осциллятора, ПКТ-ПКТ диполь-дипольное взаимодействие играет важную роль в оптическом отклике СК, как линейном, так и нелинейном. Это взаимодействие обеспечивает положительную обратную связь, которая, вместе с нелинейностью ПКТ, приводит к богатой оптической динамике СК, включая бистабильность, авто-колебания и динамический хаос.

Предполагается, что суперкристалл подвержен действию внешнего гармонического поля с амплитудой Ω₀ и частотой ω₀, квазирезонансного переходам в ПКТ.

$$|3\rangle \xrightarrow{\varepsilon_{3}} \varepsilon_{3} = \hbar(2\omega_{2} - \Delta_{B})$$

$$|2\rangle \xrightarrow{\varepsilon_{3}} \varepsilon_{2} = \hbar\omega_{2}$$

$$|2\rangle \xrightarrow{\varepsilon_{3}/2} \varepsilon_{3}/2$$

$$|1\rangle \xrightarrow{\varepsilon_{1}} \varepsilon_{1} = 0$$

Рис. 1.

Изолированная ПКТ моделируется трехуровневой квантовой системой лестничного типа (рис.1), включающей основное |1>, одноэкситонное |2> и биэкситонное |3> состояния с энергиями $\varepsilon_1 = 0$, $\varepsilon_2 = \hbar\omega_2$ и $\varepsilon_3 = \hbar\omega_3 = \hbar(2\omega_2 - \Delta_B)$, соответственно, где $\hbar\Delta_B$ – биэкситонный сдвиг. Оптически разрешёнными являются переходы $|1>\leftrightarrow|2>$ и $|2>\leftrightarrow|3>$, характеризующиеся дипольными моментами переходов d_{21} и d_{32} и константами затухания γ_{21} и γ_{32} . Оптическая динамика изолированной КТ описывается 3x3 матрицей плотности.

Поле Ω , действующее на выделенную ПКТ, представляет собой сумму внешнего поля Ω_0 и поля всех остальных ПКТ в месте расположения данной. Таким образом учитывается полное (запаздывающее) диполь-дипольное ПКТ-ПКТ взаимодействие. В силу того, что дипольный момент ПКТ зависит от степени ее возбуждения, ПКТ-ПКТ взаимодействие также оказывается функцией текущего состояния ПКТ. Подобно одномерному случаю [5, 6], ближнезонная часть ПКТ-ПКТ взаимодействия приводит к динамическому сдвигу энергий ε_2 и ε_3 , зависящему от разности населенностей уровней. Дальнезонная же его часть обуславливает коллективную радиационную релаксацию ПКТ,

также зависящую от разности населенностей. Эти два эффекта описываются в теории константами Δ_L (сдвиг) и γ_R (релаксация), причем, для моно-слоя $\Delta_L >> \gamma_R$ [5]. Именно данные параметры управляют положительной обратной связью, приводящей к необычной нелинейной динамике оптического отклика СК (для деталей см. [7]).

На рис. 2 представлены результаты расчетов оптической динамики СК для случая однофотонного резонанса ($\omega_0 = \omega_2$) при значении биэкситонного сдвига $\Delta_{\rm B} = 100$ (здесь и в дальнейшем все величины приведены в единицах γ_{21}). Расчеты выполнялись для трех неустойчивых точек стационарного решения $|\Omega|$ -vs- $|\Omega_0|$, выбранных в качестве начальных условий: ($|\Omega_0| = 200$, $|\Omega| =$ 76.9407) – верхний ряд, ($|\Omega_0| = 195$, $|\Omega| = 74.3081$) - средний ряд и $(|\Omega_0| = 190, |\Omega| = 71.9098)$ – нижний ряд (показаны жирными точками на вставках в левом верхнем углу левых панелей). Левая колонка панелей представляет динамику абсолютной величины действующего на $|\Omega|$. ПКТ поля Здесь ΜЫ наблюдаем автоколебательное поведение оптического отклика СК: (сверху вниз) периодическое, апериодическое и опять периодическое, что находит свое подтверждение в дискретной структуре спектра Фурье.



Рис. 2. Динамика абсолютной величины действующего на ПКТ поля |Ω| (левые панели), спектр Фурье установившегося сигнала (средние панели) и фазовый портрет поля Ω в плоскости (Re[Ω], Im [Ω]) (правые панели) для случая однофотонного резонанса: ω₂ - $\omega_0 = 0$ при величине биэкситонного сдвига $\Delta_{\rm B} = 100$. Вставки в верхних левых показывают углах стационарное решение. Точками помечены начальные условия для расчета динамики (см. текст)

Рис. 3 демонстрирует результаты расчетов оптической динамики СК для случая двухфотонного резонанса ($\omega_0 = \omega_3/2 = \omega_2 - \Delta_B/2$) биэкситонного при величине сдвига $\Delta_{\rm B}$ = 50. Расчеты выполнялись для двух неустойчивых точек стационарного решения $|\Omega|$ -vs- $|\Omega_0|$, выбранных в качестве начальных условий: ($|\Omega_0|$ = 91, $|\Omega| = 23,5655$) – верхний ряд и ($|\Omega_0| = 94$, $|\Omega| = 32.3261$) – нижний ряд (показаны жирными точками на вставках в правом верхнем углу левых панелей). Как следует из рисунка, для точки $(|\Omega_0| = 91, |\Omega| = 23,5655),$ динамика абсолютной величины действующего на ПКТ поля |Ω| демонстрирует в высшей степени нерегулярное (хаотическое) поведение. Спектр Фурье сигнала представляет собой широкий бесструктурный квазиконтинуум, свиде-тельствующий о том, что найденный режим представляет динамический Фазовый собой xaoc. портрет поля Ω подтверждает это, демонстрируя траекторию, которая плотно покрывает конечный объем фазового пространства, не образуя замкнутой петли.

Для другой начальной точки ($|\Omega_0| = 94$, $|\Omega| = 32.3261$) траектория системы после непродолжительного хаотического режима выходит на стационарную орбиту, которая соответствует верхней устойчивой ветви стационарного решения.



Рис. 3. То же, что и на рис. 2, только для случая двухфотон-ного резонанса ($\omega_0 = \omega_3/2 = \omega_2 - \Delta_B/2$) при величине би-экситонного сдвига $\Delta_B = 50$. Вставки в верхних правых углах показывают стационарное решение. Жирными точками обозначены начальные условия для расчета динамики (см. текст)

В дополнение к вышесказанному отметим, что S-образная стационарная характеристика СК (см. вставки на рис. 2 и 3) свидетельствует о бистабильном характере оптического отклика.

B заключение, полученные результаты позволяют рассматривать СК, изготовленный из ПКТ как: (i) - полностью оптический переключатель, (ii) - генератор цуга сверхкоротких импульсов (в автоколебательном режиме) и (iii) - шумовой генератор (в хаотическом режиме), что представляется важным с зрения полностью оптических нанотехнологий точки И нанофотоники [1, 2, 4-7].

Литература

- 1. N.I. Zheludev, Science 328, 582 (2010).
- 2. C.M. Soukoulis and M. Wegener, Science 330, 1633 (2010).
- 3. M.P. Boneschanscher *et al.*, Science 344 1377 (2014).
- 4. A.S. Baimuratov *et al.*, Sci. Rep. 3, 1727 (2013).
- 5. V. Malyshev V. and P. Moreno, Phys. Rev. A. 53, 416 (1996).
- 6. Р.Ф. Маликов, В.А. Малышев, Опт. спектр. 122, 1000 (2017).
- 7. P.Á. Zapatero, R.F. Malikov, I.V. Ryzhov, A.V. Malyshev, and
- V.A. Malyshev. ArXiv:1806.00387v1.

Abstract. We investigate theoretically the nonlinear optical response of a two-dimensional supercrystal built up of semiconductor quantum dots. It is shown that the optical response of supercrystal demonstrates a rich nonlinear dynamics, including bistability, self-oscillations and dynamical chaos.

ПРИНЦИПЫ ЛАЗЕРНОЙ ДОПЛЕРОВСКОЙ АНЕМОМЕТРИИ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

<u>Б.С. Ринкевичюс</u>, И.Л. Расковская, И.Н. Павлов, А.В. Тихомирова

ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» Россия, 111250, Москва, ул. Красноказарменная, 14 e-mail: rinkevbs@mail.ru

Лазерная доплеровская анемометрия (ЛДА) является одним из разделов лазерной метрологии, широко используемой в современных измерительных технологиях. Метод основан на хорошо известном эффекте К. Доплера, который в 1842 г. теоретически обосновал зависимость частоты колебаний, воспринимаемых наблюдателем, от скорости и направления движения источника. Датой появления лазеров считается 1960 год. Датой появления первых (ЛДА) можно считать 1967 год.

Работы по исследованию возможностей создания лазерного метода измерения акустического давления с помощью ЛДА путем нахождения колебательной скорости локализованных в исследуемой среде частиц, были начаты в 1991 году по инициативе и при поддержке ВНИИФТРИ [1] и в дальнейшем продолжены при частичной поддержке международным грантом INTAS-93-0344-ext. Однако, в ходе исследований было выявлено, что при распространении лазерных пучков в акустическом поле возникает неконтролируемый фазовый набег, приводящий к колебанию интерференционных полос в измерительном объеме и появлению эффекта «кажущейся скорости частицы». Дальнейшие работы [2-4] позволили оценить и исследовать для разных условий погрешность измерения локального акустического обусловленную указанным акустооптическим давления, Полученные эффектом. значения погрешностей «истинной скорости частицы», измеряемой на основе определения девиации частоты рассеянного лазерного излучения на первой гармонике колебаний, составляли сотни акустических процентов, что заставило отказаться от этого метода измерений. Тем не менее,

как показано В представленном докладе, измерение частотной модуляции рассеянного коэффициента лазерного второй гармонике акустического поля (АП) излучения на избежать акустооптического позволяет влияния эффекта, имеющего место на основной частоте ультразвука.

Под действием акустического поля плотность и локальное давление в конденсированной среде меняется во времени и в соответственно, пространстве, изменяется eë показатель преломления, причем последний зависит как от параметров АП, так и от акустооптических свойств среды. Изменение показателя преломления связано изменением среды С амплитуды акустического давления следующим образом:

 $\Delta p = \frac{\gamma p_0}{C_0 n_0} \Delta n$, где, например, для воды: $C_0 = 0.24$, $\gamma = 2.2 \cdot 10^4$, $c_a = 1485$ м/с, $n_0 = 1.33$ - константы среды, p_0 – давление в невозмущенной среде.

Рассеянное на частице лазерное излучение будет зависеть не только от параметров колебаний частицы, но и от параметров колебаний интерференционной картины, причем в отличие от монохроматического спектра колебаний частицы, спектр колебаний полос содержит гармоники более высокого порядка. Можно показать, что учет нелинейных членов фазового набега

позволяет однозначно выразить локальное избыточное давление в области интерференции двух пересекающихся лазерных пучков через параметры среды и параметры рассеянного излучения.

 $\Delta p = c_a \rho_0 \sqrt{(c_a \lambda_0 \Delta \nu_2 / c_0 \sin(\alpha/2))},$

где λ_0 – длина волны оптического излучения в невозмущенной среде (в отсутствие акустического поля), Δv_2 – измеренная девиация частоты на второй гармонике, ρ_0 - плотность невозмущённой среды. Полученный результат свидетельствует о принципиальной возможности создания лазерного эталона акустического давления в конденсированных жидких средах [5].

При сотрудничестве с ИОФ РАН им. А.М. Прохорова в рамках дипломного проекта под руководством В.И. Красовского на кафедре физики им В.А. Фабриканта НИУ «МЭИ» в 2017 г. был создан макет оптоволоконного датчика скорости потока крови (рис. 1). В качестве основы прибора был выбран модуль

корпусе DIP-14 с одночастотного одномодового лазера В FC типа И разъемом на конце волоконным выходом одномодового волокна. Узкая спектральная линия лазера (менее наличие встроенного фотоприемника, который 100 кГц) И предназначен для контроля мощности лазерного диода, дали возможность для построения компактной И высокочувствительной оптической измерительной системы.

В случае, когда к выходному разъему лазерного модуля 1 присоединен оптоволоконный зонд 4, выходной торец которого погружен в поток жидкости 5, содержащей частицы 6, рассеянное ими лазерное излучение с частотой ω, сдвинутое по частоте на $\Delta \omega$ за счет эффекта Доплера, попадает обратно в оптоволокно, время прохождения усиливается BO лазерной среды 3. интерферирует излучением С исходным И амплитудномодулированный сигнал частотой Δω регистрируется С встроенным фотоприемником 2. Так как длина когерентности при столь узкой линии велика, реализуется режим гомодинного отношение детектирования, при котором сигнал/шум определяется лишь дробовыми шумами.



Рис. 1. Схема оптоволоконного датчика скорости крови: 1 – лазерный модуль; 2 – лавинный фотодиод; 3 – лазерный диод; 4 – волоконный световод; 5 – поток крови; 6 – частицы

Минимальная скорость, регистрируемая прибором, была рассчитана при соотношении сигнал/шум равном 3 и составила 0,02 см/с. Максимальная скорость будет ограничена одним из факторов: либо полосой пропускания регистрирующей электроники, либо частотными характеристиками встроенного в лазерный модуль фотоприемника.

Литература

Б.С., Сильвестров C.B., 1. Ринкевичюс Трохан A.M. 0 ЛДА измерения колебательной применении для скорости Проблемы гидроакустического // метрологического поля М.: Изд-во НПО обеспечения гидроакустических измерений. ВНИИФТРИ, 1992. С.41-49.

2. Гречихин В.А., Расковская И.Л., Ринкевичюс Б.С., Толкачев А.В. Исследование акустооптического эффекта в области интерференции лазерных пучков // Квантовая электроника. 2003. №8. С. 742-746.

3. Расковская И.Л. Распространение лазерного пучка в среде с акустической волной // Радиотехника и электроника. 2004. №11. С. 1382-1389.

4. Расковская И.Л. Теоретическое и экспериментальное обоснование лазерных методов диагностики акустического поля в жидкостях и газах // Автореферат дис. на соискание ученой степени к.ф.м.н. М.: 2005. 123 с.

5. Расковская И.Л. О принципиальной возможности создания лазерного эталона локального акустического давления в жидкости // Письма в ЖЭТФ, 106, №2, 2017.С.119-122.

Abstract. The paper discusses main principles and applications of the laser Doppler anemometry, particularly, measurement of local acoustic pressure in condensed liquid matters. Also the developed and created device using a fiber laser diode for measurement of a blood velocity is described.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПОЛЯРИТОНЫ В МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ GaAs/CdTe/ PbTe

Н.Н. Новикова¹, В.А. Яковлев¹, С.А. Климин¹, И.В. Кучеренко²

 ¹ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии Наук, 108840, ул. Физическая, 5, г. Москва, г. Троицк, e-mail: novik@isan.troitsk.ru
 ² ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Ленинский проспект 53, Москва

Исследовано инфракрасное (ИК) отражение при почти нормальном падении и нарушенное полное внутреннее отражение (НПВО) пленок PbTe высокого качества, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на гибридной подложке GaAs/CdTe(100). Постоянные решеток CdTe (0.648 нм) и PbTe (0.65 нм) близки по величине. Концентрация носителей в пленках PbTe составляла 10^{16} см⁻³ при 300 К. В такой структуре мы наблюдали поверхностные поляритоны [1], информация о которых, на сколько нам известно, отсутствует.

Были исследованы два вида структур, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. В первом случае (образцы 092 и 096) на подложку GaAs(100) был осажден буферный слой CdTe толщиной порядка 800 и 600 нм, соответственно. Поверх буферного слоя методом эпитаксии осаждалась пленка PbTe толщиной около 80 нм. Буферный слой подбирался таким образом, чтобы постоянные решеток пленки и буферного слоя были согласованы. Во втором случае на гибридной подложке GaAs/CdTe выращивалась сверхрешетка CdTe/PbTe с 25 периодами. олщины) слоев PbTe составляли примерно 7 нм (образец 023) [2].

Измерения спектров ИК отражения проводились на Фурье-«Bruker» IFS66v спектрометре фирмы при комнатной температуре в широком спектральном диапазоне от 30 до 5000 CM⁻¹ при падении излучения близком нормальному. К Спектральное разрешение CM^{-1} . составляло 4 Спектры поверхностных поляритонов (НПВО спектры) в дальней ИК области (25-550 см⁻¹) с разрешением 4 см⁻¹ в *р*-поляризованном свете измерялись в геометрии Отто [3] с использованием кремниевой призмы при углах падения излучения в призме от 20 до 45 градусов и алмазной призмы при угле падения 45 градусов. Воздушный зазор между призмой и образцом изменялся от нескольких микрон до десятков микрон с помощью лавсановых прокладок.

Спектры ИК отражения образцов 092, 096 и 023 приведены на рис 1, 2 при 300 К в диапазоне частот от 30 до 400 см⁻¹.



Рис.1. ИК спектры отражения при нормальном падении для образцов 092, 096 (а) и 023 (б)

На спектрах видны три полосы, связанные с поперечными (TO) колебаниями оптических фононов: GaAs, CdTe и PbTe (269 см⁻¹, 138 см⁻¹ и 37 см⁻¹, соответственно). Толщины пленок PbTe составляют примерно 80 нм в образцах 092 и 096, суммарная толщина слоев PbTe сверхрешетки CdTe/PbTe в образце 023 составляет 180 нм. Несмотря на большую разницу в толщинах подложки, буферного слоя и пленки низкочастотная полоса PbTe видна в спектрах отражения. Мы полагаем, что это связано с большой силой осциллятора TO фонона PbTe.

Из спектров отражения с помощью дисперсионного анализа (ДА) получены параметры оптических фононов. Для этого экспериментальный спектр сравнивался С расчетом, формулы использующим Френеля отражения ДЛЯ OT структуры. многослойной Для подгонки использовалась программа SCOUT [4]. Изменяя подгоночные параметры, мы стремились минимизировать разницу между экспериментальным и расчетным спектрами. Нами получены параметры оптических фононов, ТО частоты, силы осцилляторов и затухания для трех образцов многослойных структур (092, 096, 023), полученные из ДА. В пленках РbTe (образцы 092 и 096) и сверхрешетке (образец 023) наблюдаются два оптических фонона: TO₁ (~30 см⁻¹) и TO₂ (~50 см⁻¹). Хорошо видно расщепление низкочастотной полосы для образца 023. Частоту TO₁ мы связываем с частотой TO фонона пленки PbTe, с решеткой типа NaCl, имеющей большую силу осциллятора (заметим, что частота TO фонона в эпитаксиальных пленках PbTe v_{TO} = 32см⁻¹ [5]), в то время как частоту TO₂ можно отнести к структурно- деформированному переходному слою на границе слоев CdTe/ PbTe [6]. Деформация связана с тем, что CdTe имеет структуру цинковой обманки, а PbTe- каменной соли.

Заметим, что образцы 096 и 092 имели концентрацию носителей $\approx 10^{16}$ см⁻³ при 300 К, в то время как для образца 023 рассчитанная концентрация носителей была на два порядка больше ($8.5 \cdot 10^{17}$ см⁻³ [13]). В образце 023 возникает плазмон - фононное взаимодействие, так как частоты плазмона (142 см⁻¹) и LO фонона (119 см⁻¹) близки по величине, в то же время подобное взаимодействие не наблюдается для образцов с низкой концентрацией носителей.

Проведены измерения спектров НПВО с алмазной (рис.2) и кремниевой призмами в области от 25 до 550 см⁻¹ с различными толщинами зазоров между призмой и образцом для двух видов структур.

В спектрах НПВО в образцах 092 и 096 отчетливо видны минимумы на частотах 282, 163, 53, 34 см⁻¹. В то же время в образце 023 отчетливо наблюдаются 7 минимумов на частотах 277, 236, 187, 160, 121, 98, 40 см⁻¹. Минимум при 277 см⁻¹ мы связываем с поверхностным фононным поляритоном GaAs, минимумы 40 и 187 см⁻¹ обусловлены плазмон – фононным взаимодействием могут с И v_{+} быть ветвями ν_ И интерпретированы плазмон-фононные поляритоны. как см⁻¹ обусловлен Фононный поляритон на частоте 160 отрицательным є в слое CdTe. Минимумы 121, 98, см⁻¹ мы

141

интерпретируем как фононные поверхностные поляритоны в слоях PbTe и переходных слоях PbTe/CdTe. Рассчитаны кривые дисперсии ПП для трехслойной структуры. Наблюдается хорошее согласие эксперимента и расчета.



Рис.2. Спектры НПВО образца 092(а) и образца 023 (б) для алмазной призмы при угле падения 45 градусов

Выражаем благодарность Г. Карчевски, С. Чуснутдинову (Институт физики, Варшава) за предоставленные образцы.

Работа выполнена при поддержке Программой Президиума РАН I.7 «Современные проблемы фотоники, зондирования неоднородных сред и материалов».

Литература

1. Surface Polaritons. Electromagnetic Waves at Surfaces and Interfaces, ed. by V.M. Agranovich and D. L. Mills, North-Holland Publ., Amsterdam, 11, (1982).

2. Н.Н. Новикова, В.А. Яковлев, И.В. Кучеренко, G. Karczewski, Ю.А. Алещенко, А.В. Муратов, Т.Н. Заварицкая, Н.Н. Мельник. ФТП **49**, 658 (2015).

- 3. A. Otto, Zs. Phys. 216, 398 (1968).
- 4. W. Theiß, Surface Science Reports 29, 91 (1997).

5. P.M. Amirtharaj, B.L. Bean and S. Perkowitz. J. Opt. Soc. Am. **67**, 939 (1977).

6. Shuqiang Jin, Chungfang C., Gang Bi, Bingpo Zhang, Huizhen Wu and Yong Zhang. Phys. Rev. B **87**, 235315 (2013).

УПРАВЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИМИ И ГЕНЕРАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ СВЕРХТОНКИХ КВАНТОВЫХ ЯМ GaN/AIN

<u>Е.В. Луценко¹</u>, Н.В. Ржеуцкий¹, А.В. Нагорный¹, В.Н. Жмерик², Д.В. Нечаев², С.В. Иванов²

¹Институт физики НАН Беларуси, Беларусь, Минск 220072, пр. Независимости, 68/2, +375 17 2840419, <u>e.lutsenko@dragon.bas-net.by</u> ² ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Россия, Санкт-Петербург, 194021, ул. Политехническая, 26

Применение широкозонных полупроводниковых приборов материалов создания силовой электроники ДЛЯ позволяет существенно повысить ИХ рабочие напряжение, температуру и частоту по сравнению с приборами на основе Si. При этом перспективными кандидатами в качестве материала активной области таких приборов являются нитриды галлия и которые обладают электрической прочностью, алюминия, превосходящей даже своих ближайших конкурентов (SiC и алмаз соответственно, рис. 1).



Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления от напряжения пробоя для различных материалов силовой электроники [1]

Уже традиционными стали высокочастотные и силовые транзисторы на основе гетероструктур AlGaN/GaN, однако все

бо́льшую популярность в последнее время набирают структуры с тонкими слоями бинарных соединений AlN/GaN, которые потенциально обладают рядом преимуществ (более высокая подвижность электронов в канале, возможность использования коротких затворов, более высокая электрическая прочность и др.). Кроме того возможно создание оптоэлектронных приборов на их основе для ультрафиолетовой области спектра. Однако технология создания тонких атомарно гладких и сплошных слоев еще требует отработки.

работе B исследовались механизмы локализации неравновесных носителей заряда и излучения в гетероструктурах с множественными сверхтонкими квантовыми ямами (СТКЯ) перспективных для GaN/AlN, создания активной области транзисторов высокой подвижностью электронов. С Гетероструктуры были выращены сапфира на подложках методом плазменной молекулярно-пучковой эпитаксии c использованием буферного слоя AIN толщиной ~2 мкм, который нанометровые вставки GaN содержал для релаксации напряжений и уменьшения плотности дислокаций. Активная область состояла из 60 или 100 пар тонких ям/барьеров GaN/AlN. Толщина ям GaN составляла от 1.5 до 6 монослоев (MC), барьеров AlN – от 4до 20 MC.

На рис. 2 приведены спектры фотолюминесценции (ФЛ) образцов сверхтонкие ям которых были выращены в режиме повышенной миграции адатомов. Как ясно видно из рисунка, полуизолированные (10 – 20 монослоев барьерного слоя AlN) сверхтонкие (1.5 - 2 монослоя GaN) ямы имеют максимум излучения на длине волны ~ 240 нм, что соответствует излучению монослойной GaN квантовой ямы. При этом, на фоне основной полосы наблюдается крыло на длине волны ~ 260 нм, более выраженное для ям с толщиной 2 МС, что соответствует излучению из 2 МС части квантовых ям. Сближение СТКЯ до 6.66 МС приводит к длинноволновому сдвигу излучения на 5 нм за счет увеличения перекрытия волновых функций электронов и дырок и уменьшению эффективной ширины запрещенной зоны. Сближение 2МС СТКЯ до 4 МС приводит к еще более выраженному сдвигу и уширению спектра излучения, что обусловлено разнесением неравновесных носителей заряда (ННЗ)
в пределах активной области за счет квантово-размерного эффекта Штарка.



Рис. 2. Спектры ФЛ гетероструктур со сверхтонкими КЯ GaN/AlN, выращенные в режиме повышенной миграции адатомов ($\lambda_{B036} = 213$ нм, $I_{B036} \sim 100$ кВт/см²); в подписях на графиках приведены значения периодов и толщин ям/барьеров

квантовые ямы GaN/AlN, Сверхтонкие выращенные В плазменной молекулярно обыкновенном пучковой режиме эпитаксии показывают совершенно другое поведение. В их выраженные излучения присутствуют полосы спектрах соответствующие участкам ям с 1, 2, Зидаже 4 МС (рис. 3).

Такое различие обусловлено тем, что в случае эпитаксии в режиме повышенной миграции адатомов получаются достаточно однородные слои и поэтому диффузия HH3 из области ямы толщиной 1 МС в области 2 МС затруднена. При обыкновенной эпитаксии яма получается неоднородной и ННЗ диффундируют в области С минимальной энергией, что соответствует максимальной квантовой ЯМЫ. толщине Для всех таких гетероструктур было получено стимулированное излучение в спектральной области вблизи их длинноволновых полос ФЛ на 262 нм, 272 нм и 290 нм (рис. 4). Квантово-размерный эффект Штарка приводит к уменьшению вероятности излучательной рекомбинации. Поэтому в гетероструктурах с выраженным эффектом стимулированное излучение не наблюдалось.



Рис. 3. Спектры ФЛ гетероструктур со сверхтонкими КЯ GaN/AlN, выращенные в обычном режиме ($\lambda_{возб} = 213$ нм, $I_{возб} \sim 100$ кВт/см²)



Рис. 4. Спектры стимулированного излучения гетероструктуры 60×(1.5 MC GaN/5.33 MC AlN); на вставке – зависимость интегральной интенсивности излучения от уровня возбуждения

Относительно высокие значения порога стимулированного излучения 700 – 2500 кВт/см² обусловлены низким фактором оптического ограничения структур и поглощением излучения на вставках GaN в буферном слое AlN.

Литература

1. Market and Technology Trends in WBG Materials for Power Electronics Applications by Hong Lin of Yole Developpement. https://www.slideshare.net/Yole_Developpement/market-technology-trends-wbg-wide-band-gap-materials-for-power-electronics-applications-csmantec-2015-by-hong-lin-of-yole-developpement

Abstract. A series of heterostructures with ultrathin GaN/AlN quantum well was grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. It is determined that using of thin AlN barriers with 1.5 - 2 monolayer thick GaN quantum well results in formation of Ga-rich regions. Due to a sufficiently high density of states and a relatively low defectiveness of the Ga-rich regions, a stimulated emission was achieved in different heterostructures at 262 nm, 272 nm and 290 nm.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОЛЕКУЛЯРНО ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИИ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА AlGaN

<u>Е.В. Луценко¹</u>, Н.В. Ржеуцкий¹, А.Г. Войнилович¹, И.Е. Свитенков¹, В.А. Шуленкова¹, Г.П. Яблонский¹, А.Н. Алексеев², С.И. Петров², Я.А. Соловьёв³, А.Н. Петлицкий³, Д.В. Жигулин³, В.А. Солодуха³

¹Институт физики НАН Беларуси, Беларусь, Минск 220072, пр. Независимости, 68/2, +375 17 2840419, e.lutsenko@dragon.bas-net.by ²3AO «НТО», г. Санкт-Петербург, Россия ³ ОАО «ИНТЕГРАЛ», г. Минск, Беларусь.

AlGaN является наиболее перспективным материалом ультрафиолетовой оптоэлектроники. В зависимости от состава AlGaN перекрывает длины волн излучения от 200 до 360 нм. Поэтому в настоящее время актуальна разработка методов роста высококачественных слоев AlGaN, в тоже время работ по росту AlGaN методом аммиачной молекулярно пучковой эпитаксии (AMПЭ) явно недостаточно, что препятствует внедрению данной технологии для массового использования.

шероховатость работе рассматривается B влияние на поверхности, фотолюминесценцию и порог стимулированного излучения условий АМПЭ (температура, потоки ростовых компонент) при росте AlGaN слоев. Все слои AlGaN растились толщиной 150 нм на слоях AlN путем градиентного перехода от AlN к AlGaN на подложках сапфира. В первой группе слоев слой AlN был не оптимизирован по параметрам роста. Исследованы топология поверхности методами сканирующей также электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) и состав гетероструктур методами энергодисперсионного анализа.

Первая группа слоев AlGaN растилась при температуре 875°С в потоке аммиака 50 sccm при условиях когда степень разложения GaN минимальна, что позволяло эффективно

составом AlGaN изменением потоков управлять ростовых компонент. Как видно из рис. 1,а (круги), интенсивность фотолюминесценции при уменьшении содержания алюминия от 70% до 57% незначительно увеличивается, а затем уменьшается более чем на порядок при 8% алюминия. При этом, как видно из шероховатость 1,б, поверхности увеличивается рис. С уменьшением содержания алюминия, что проявляется В более увеличении чем на порядок рассеяния излучения поверхностью AlGaN.



Рис. 1. Интенсивность ФЛ AlGaN слоев в зависимости от энергетического положения а) и рассеяния излучения поверхностью AlGaN б)

Исследование данной AlGaN группы показало, ЧТО излучение имеет стимулированное только образец С 33% алюминия. Порог стимулированного излучения оказался высоким около 30 MBт/см² при комнатной температуре. Таким образом, дефектность AlGaN можно предположить, что С низким содержанием алюминия высокая, о чем свидетельствуют развитая поверхность и на порядок уменьшение интенсивности ФЛ по сравнению с высоким содержанием алюминия. Кроме того, высокие пороги стимулированного излучения указывают на то, что слой AlN выращен не при оптимальных условиях роста. Поэтому сначала были оптимизированы условия роста AlN и все последующие росты осуществлялись на оптимизированном AlN.

Вторая группа слоев AlGaN растилась при температуре 1060 – 960 °С в потоке аммиака 100 sccm при постоянных потоках ростовых компонент в условиях когда степень разложения GaN

149

высока. Как видно из рис. 1,а (звездочки), в данных условиях возможно управление температурой составом AlGaN. Однако только при низкой температуре шероховатость поверхности минимальна (Рис. 1,б). Как видно из рис. 2, с уменьшением AlGaN С 1060 ЛО 960°C температуры эпитаксии при фиксированном компонент, потоке ростовых происходит увеличение диаметра кристаллитов примерно в четыре раза, при уменьшение неоднородности происходит высоты ЭТОМ кристаллитов, что проявляется в уменьшении интенсивности излучения рассеянного поверхностью гетероструктуры. Кроме того, только при низкой температуре наблюдается равномерное распределение алюминия и галлия.



960 °C



Рис. 2. СЭМ изображения AlGaN гетероструктур вид с боку a), вид с поверхности AlGaN б), карта элементного состава поверхности AlGaN составленная на основе энергодисперсионного анализа в)

Для дальнейшей оптимизации параметров роста AlGaN с небольшим содержанием алюминия ~ 30% проводилась вариация температуры роста 860 – 950 °C в потоке аммиака 100 sccm. Слои AlGaN были выращены с градиентным переходом 140 нм от AlN к AlGaN. Минимальные значения рассеяния поверхностью AlGaN наблюдались для температур роста 877 – 918 °C. Интенсивность ФЛ понижалась при росте температуры роста от 860 до 935 °C. Минимальный порог стимулированного излучения составил 1.5 MBt/cm² для слоя выращенного при температуре 877°C, 2 MBt/cm² для 860°C и 9 MBt/cm² для 903°C.



Рис. 3. Интенсивность ФЛ слоев AlGaN в зависимости от температуры роста а) и рассеяния излучения поверхностью AlGaN б)

При данных условиях роста была выращена партия слоев AlGaN с небольшой вариацией потоков ростовых компонент. Минимальный порог стимулированного излучения составил 800 кВт/см², что соответствует лучшим достижениям.

Таким образом, разработана технология аммиачной молекулярно пучковой эпитаксии высококачественных слоев AlGaN лазерного качества с порогом стимулированного излучения 800 кВт/см². Для дальнейшей оптимизации технологии роста слоев AlGaN желательно использование мониторинга рассеяния в процессе роста.

Abstract. The technology of ammonia molecular beam epitaxy of highquality AlGaN layers of laser quality with a stimulated emission threshold of $800 \text{ kW} / \text{cm}^2$ has been developed. To further optimize the growth technology of AlGaN layers, it is desirable to use the scattering monitoring in the growth process.

ПАРАМЕТРЫ ИНТЕНСИВНОСТИ ИОНОВ ЭРБИЯ В КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА

В.А. Клименко, А.П. Шерстюк, А.В. Скачедуб

Кубанский Государственный Университет, Краснодар, Ставропольская, 149 valery_klimenko. 1990@mail.ru

Твердотельные лазеры используется во многих областях человеческой деятельности: машиностроении, медицине, линиях связи, для обработки и хранения информации. Поэтому актуальной задачей лазерной физики является поиск новых оптических кристаллических сред, которые будут обладать подходящими спектральными характеристиками для той или иной области применения.

В качестве активных сред, генерирующих излучение в спектральном диапазоне 1,53-1,67 мкм используются кристаллы, [1]. ${\rm Er}^{3+}$. Er^{3+} легированные ионами Ионы обладающие определённой системой энергетических уровней, необходимы для осуществления генерации когерентного излучения в данном интервале длин волн. Поиск материалов, способных разместить Er^{3+} своей кристаллической ионы в матрице, является приоритетным направлением исследований в данной области, так как от особенностей рассматриваемой кристаллической матрицы зависят спектрально-люминесцентные свойства примесных ИОНОВ.

Особое внимание исследователей уделяется молибдатам и вольфраматам [1-2]. Вольфраматы и молибдаты двухвалентных и одновалентных металлов относятся К структурному типу Существует активировать шеелитов. возможность ИХ редкоземельными ионами в широких пределах. Большой набор соединений такого типа дает возможность менять так же состав кристаллической матрицы в больших пределах. Исследование влияния концентрации редкоземельных ионов на спектральные интенсивности быть параметры может использовано ДЛЯ определения оптимальной концентрации.

Данная статья посвящена изучению параметров интенсивности кристаллов со структурой шеелита, легированных Er³⁺. В зависимости от концентрации примесных ионов в Er³⁺, кристаллах, легированных меняются спектральные параметры. На работе исследуются зависимости параметров Er^{3+} электронных переходов ионах интенсивности В R зависимости от концентрации активаторной примеси И OT структуры ближайшего окружения.

Параметры интенсивности зависят от сил линий электронных переходов, которые имеют непосредственную ценность, так как позволяют сравнивать определенные переходы в различных кристаллических матрицах, а сами параметры интенсивности в связке с теорией кристаллического поля могут быть использованы для прогнозирования и оценки потенциала новых лазерных активных сред. Так же параметры интенсивности можно использовать для определения оптимальной концентрации редкоземельных ионов в исследуемых кристаллах.

Известно, что существует связь между параметрами и концентрацией, примерно описываемая эмпирической формулой:

 $\Omega = (1,25(X)^{1/4} \times e^{-0,4(X-A)^{2/3}} + B) \times 10^{-20},$ где X – концентрация в процентах, A и B эмпирические параметры.

Из уравнения следует, что оптимальная концентрация, для которой можно получить максимальные значения параметров интенсивности, составляет 0,5-1,0%.

В данной работе приведены результаты анализа спектров поглощения монокристаллов со структурой шеелита, активированных ионами эрбия, по методу Джадда-Офельта рассчитаны параметры интенсивности электронных переходов и исследовано влияние концентрации эрбия на спектральные параметры интенсивности. Результаты исследований занесены в таблицу 1.

Изменение параметров интенсивности в зависимости от концентрации ионов Er³⁺ связано с неоднородным искажением элементарной ячейки из-за различия ионных радиусов Er³⁺ и замещаемых ими двухвалентных металлов. Рост значений параметров интенсивности обусловлен наличием

154

низкосимметричных оптических центров редкоземельных ионов. Значит, точечная симметрия окружения позиции, которую занимают редкоземельные ионы Er^{3+} в кристаллах вольфраматов и молибдатов со структурой шеелита, при замещении атомов двухвалентного металла, в некоторых случаях редуцирует ниже S_4 . Вероятность появления таких низкосимметричных центров находится в прямой зависимости от различия ионных радиусов примеси и замещаемого иона, а так же от концентрации активатора.

Кристалл	Ссылк а	Концентрация Er ³⁺ , ат. %	Значения пар погрешносте	Значения параметров интенсивности, рассчитанные другими авторами				
			Ω_2	$arOmega_4$	$arOmega_6$	\varOmega_2	$arOmega_4$	Ω_6
	[4]	0,31%	7±1	0,7±0,2	0,4±0,1	7,99	1,25	0,66
PbWO ₄	[4]	0,37%	7±1	0,9±0,2	0,5±0,1	6,83	1,11	0,62
	[4]	0,45%	8±1	0,9±0,2	0,7±0,1	7,25	1,15	0,67
	[1]	1,0%	3,4±0,5	1,1±0,2	0,4±0,1			
	[1]	1,6%	3,5±0,5	0,8±0,1	0,21±0,04	3,75	0,67	0,41
	[2]	1,6%	4,0±0,6	1,0±0,2	0,25±0,06			
	[3]	1,6%	2,1±0,3	0,6±0,1	0,302±0,0 5			
	[3]	2,0%	1,9±0,3	0,5±0,1	0,307±0,0 5			
PbMoO ₄	[5]	0,45%	4,1±0,7	0,5±0,1	0,34±0,05	4,10	0,51	0,20
SrMoO ₄	[6]	0,4%	19±3	2,7±0,4	0,5±0,1	0,76	1,96	0,39
BaWO ₄	[7]	2,0%	0,32±0,04	0,011±0,003	0,04±0,01	0,393	0,072	0,03
SrWO ₄	[8]	0,62%	2,4±0,3	0,39±0,07	0,16±0,03	7,41	0,25	1,71
CaMoO ₄	[9]	1,86%	18±2	5±1	1,6±0,3	18,85	2,45	1,13

Таблица 1. Значения параметров интенсивности ионов эрбия в кристаллах вольфраматов и молибдатов со структурой шеелита

В концентрационном ряду кристаллов вольфрамата свинца, в зависимости от концентрации примесных ионов Er^{3+} , для всех трёх параметров интенсивности Джадда-Офельта наблюдается тенденция возрастания их значений при увеличении концентрации до 0,5% и их падение при дальнейшем увеличении содержания активатора в кристаллах, что может говорить о появлении концентрационного тушения.

Сравнение значений параметров интенсивности, рассчитанных по методу Джадда-Офельта, с прогнозируемой

оценкой, даваемой эмпирической формулой, даёт удовлетворительные результаты.

Литература

1. Room-temperature 1,53 μ m emission in Er³⁺-doped PbWO₄ single crystals / Y. Huang, H. Jin Seo, W. Zhu et al // Phys. Stat. Sol. – 2005. – Vol. 202. - No 3. – P. 462-468.

2. Visible up-conversion luminescence in Er^{3+} -doped PbWO₄ single crystals / Y. Huang, H. J. Seo, Y. Yang et al // Materials Chemistry and Physics. – 2005. – Vol. 91. – P. 424-430.

3. Huang Y. Luminescence enhancement of Er^{3+} ions and energy transfer in PbWO₄ single crystals / Yanlin Huang and Xiqi Feng // Journal Of Physics D: Applied Physics. – 2003. – V 36. – P. 1783-1788.

4. Bridgman crystal growth and spectral properties of Er^{3+} -doped PbWO₄ as stimulated Raman crystals / W. Xiong, L. Chen, F. Guo et al // Optical materials. – 2012. – Vol. 34. – P. 1246-1250.

5. Aghamalyan N. R. Optical absorption and spectroscopic characterization of Er^{3+} ions in lead molybdate crystals // N.R. Aghamalyan, R.B. Kostanyan, T.V Sanamyan // Journal Of Physics: Condensed Matter. – 2001. – Vol. 13. – P. 6585-6594.

6. Optical properties of Er^{3+} :SrMoO₄ single crystal / X. Ma, J. Li, Z. Zhu et al // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2008. – Vol. 69. – P. 2411-2415.

7. Spectral intensities and up-conversion Luminescence of Er^{3+} , Yb^{3+} : BaWO₄, Crystal / Z. Jingcun, X. Liyan, L. Xiao et al // Journal Of Rare Earths. – 2007. Vol. 25 – P. 578-584.

8. Spectroscopic properties of Er^{3+} transitions in SrWO₄ crystal / G. Jia, C. Tu, J. Li et al // Journal Of Applied Physics. – 2005. – Vol. 98. – P. 1-7.

9. J-O Analysis of Spectral Properties of Er³⁺:CaMoO₄ Crystal / R. Zhuang, J Zhang, G Nai et al // Journal of Longyan University. – 2010. – Vol. 10. – P. 1-11.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДОРОДА СПЛАВАМИ ПАЛЛАДИЯ С СЕРЕБРОМ

<u>И.С. Петриев</u>, С.Н. Болотин, В.Ю. Фролов, М.Г. Барышев, Г.Ф. Копытов, В.А. Исаев

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кубанский государственный университет» 350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149 e-mail: petriev_iliya@mail.ru

Исследование свойств систем водород-металл важно для описания таких явлений, как гетерогенный катализ, очистка водорода с помощью металлических мембран [1, 2]. Палладий имеет высокую способность поглощать водород по сравнению со многими другими металлами, При комнатной температуре один объем палладия может включать до 900 объемов водорода [3-4]. Наиболее хорошо изученными материалами ЛЛЯ водородопроницаемой мембраны являются сплавы палладия с серебром, в которых проницаемость водорода изменяется по экстремальному закону и достигает максимума при содержании серебра 15-25 % [5-7]. Хотя водород практически нерастворим в Ад, растворимость водорода в сплавах Pd-Ag больше. В этом понимание отношении чрезвычайно важно проницаемости водорода в сплаве Pd-Ag.

Ранее нами были получены палладий-серебрянные пленки, способные пропускать водород при температуре 25-90 °С и давлении 0,1-0,6 МПа. [8-10] Эти материалы являются одними из наиболее подходящих для разработки кислородо-водородного топливного элемента с цельнометаллическим палладий содержащим водородопроницаемым водородным электродом, работающих при низких (20-100 °C) температурах.

Целью данной работы было исследование механизма процессов, протекающих в системах H₂ – Pd и H₂ – Pd/Ag при температуре 293-373 К и давлении 0,1 МПа.

Система палладий-водород. Металлический палладий имеет структуру меди с кубической гранецентрированной элементарной

ячейкой (а = 3,89019 Å, пространственная группа симметрии Fm3m), элементарную ячейку составляют 4 атома с расположением в вершинах и в центрах граней ячейки [10].

Поглощение водорода в кристаллической решетке Рd при температурах 293-373 К при давлении водорода 0,1 МПа рассчитывали по методу Монте-Карло. Распределение энергии поглощения водорода в Pd представлено на рис. 1. Из рисунка видно, что атомы водорода в решетке Pd обладают двумя различными состояниями. Первому соответствует более высокая отрицательная энергия поглощения(≈ -17 кДж/моль), что свидетельствует о ее устойчивости по отношению ко второму состоянию с более высокой энергией (меньшая отрицательная энергия ≈ -2 кДж/моль).

Расстояние водорода между атомом В низком энергетическом состоянии и ближайшими атомами Pd составляет около 1,45 Å, а для атома водорода в высоком состоянии – 1,87 Å. вывод, Поэтомуможно сделать что энергетически низкое состояние соответствует атомам водорода в октаэдрические пустотах ГЦК решетки, а энергетически более высокое состояние соответствует атомам водорода в тетраэдрических пустотах (рис 2). При этом с увеличением температуры тетраэдрические пустоты становятся более предпочтительными, чем октаэдрические, что согласуется с экспериментальными данными [8, 11].

Система сплав палладия с серебром – водород. Метод Монте-Карло также применяли для исследования водорода, поглощенного в сплаве Pd_xAg_{1-x} , (x = 0,7-0,9) при температуре 293-373 К при давлении H₂ 0,1 МПа. На рис. 3 приведено распределение энергии поглощения водорода в Pd и сплавах Pd_xAg_{1-x} при различных температурах. Как видно из рисунка, при увеличением содержания Ag распределение энергии становится более широким.

Распределение водорода в сплаве Pd-Ag неупорядочено из-за присутствия Ag, атомы водорода занимают в основном октаэдрические участки. Расстояние Ag-H короче, чем у Pd-H, что означает, что атом водорода, контактирующий с атомом Ag,

158

может занимать энергетически менее устойчивое положение – тетраэдрические пустоты.





Рис. 1. Распределение энергии поглощения водорода в палладии

Рис. 2. Ячейка ГЦК решетки из атомов 1 с октаэдрическими (2) и тетраэдрическими (3) междоузлиями

При увеличении количества серебра до 30 атомных % в сплаве увеличивается вероятность расположения атомов водорода в таких положениях, что при увеличении количества серебра до 30 атомных % в сплаве увеличивается вероятность расположения атомов водорода в таких положениях, что приводит к снижению устойчивости системы с растворенным в сплаве водороде. Это соответствует экспериментальным данным по снижению водородопроницаемости сплавов Pd/Ag с содержанием серебра более 25 % [12].



Рис. 3. Распределение энергии поглощения водорода в палладии и сплавах палладия с серебром при температуре 293 К (а), 333 К (б), 373 К (в)

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам СП-1237.2018.1.

Литература

1. Лыткина А.А., Орехова Н.В., Ермилова М.М. и др. // Мембраны и мембранные технологии Т. 7. № 6. С. 398-407. Lytkina A.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M. et al. // Petroleum Chemistry, 2017, Vol. 57, 1219–1227. DOI: 10.1134/S0965544117130072

2. Lytkina A A, Orekhova N V, Ermilova M M, Petriev I S, Baryshev M G and Yaroslavtsev A B 2017 *Petroleum Chemistry* **57(13)** 1219-1227

3. Rothenberger K.S., Cugini A.V., Howard B.H., Killmeyer R.P., Ciocco M.V., Morreale B.D. // Journal of Membrane Science. 2004. V. 244. P. 55–68.

4. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Рошан Н.Р. // Российский химический журнал. 2006. Т. L. N 4. С. 36-40.

5. Mordkovich V.Z., Baichtock Y.K., Sosna M.H. The large-scale production of hydrogen from gas mixtures: a use for ultra-thin palladium alloy membranes. // International Journal of Hydrogen Energy. 1993. V. 18. N 7. P. 539–544.

6. Shu J., Adnot A., Grandjean B.P.A., Kaliaguine S. Structurally stable composite Pd–Ag alloy membranes: introduction of a diffusion barrier // Thin Solid Films. 1996. V. 286. N 1–2. P. 72–79.

7. Ali Jawad K, Newson E.J., Rippin D.W.T. Deactivation and regeneration of Pd/Ag membranes for dehydrogenation reactions. // Journal of Membrane Science.1994. V. 89. N 1–2. P. 171–184.

8. Petriev I S, Frolov V Y, Bolotin S N, Baryshev M G and Kopytov G F 2018 *Russian Physics Journal* **60(9)** 1611-1617. DOI 10.1007/s11182-018-1258-0

9. Petriev I S, Bolotin S N, Frolov V Y, Barishev M G, Isaev V A and Kopytov G F 2016 *Bulletin of the Russian Academy of Sciences* **80(6)** 624-626

10. Petriev I S, Frolov V Y, Bolotin S N, Baryshev M G and Kopytov G F 2015 *Russian Physics Journal* **58(8)** 1044-1048.

11.Paglieri S.N., Way J.D, Innovations in palladium membrane research. // Separation & Purification Reviews. 2002. V. 31. N 1. P. 1–169.

12. Klette H., Bredesen R. Sputtering of very thin palladium–alloy hydrogen separation membranes // Membrane Technology. 2005. V. 5. P. 7–9.

АНАЛИЗ КИНЕТИКИ САМОТУШЕНИЯ (Nd*–Nd) В МОНОКРИСТАЛЛАХ LaF₃: Nd³⁺

<u>А.В. Попов</u>¹, С.Г. Федоренко², Е.А. Вагапова^{1,3}, Ю.В. Орловский^{1,3}

¹Институт Общей Физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова 38, телефон (499)5038360, alikpop@mail.ru ²Институт Химической Кинетики и Горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения РАН, Россия, 630090, Новосибирск, ул. Институтская 3, E-mail: fedorenk@kinetics.nsc.ru ³Institute of Physics, University of Tartu, Estonia, 50411, Tartu, W. Ostwaldi Str. 1, yury.orlovskiy@ut.ee

Спектроскопические исследования кристаллов Nd³⁺: LaF₃ проводятся с 1963 года в связи с получением лазерной генерации в ближней ИК-области [1]. Вследствие кросс-релаксационного механизма тушения (Рис. 1, канал 2) энергия с возбужденных ионы Nd³⁺. Nd^{3+} переносится на невозбужденные ионов непосредственной близости. Резонансная расположенные в миграция энергии по ионам донорам Nd³⁺ (Рис. 1, канал 1) ускоряет самотушение люминесценции Nd³⁺, приводя к сильному концентрационному тушению люминесценции ионов Nd³⁺. Тем достоверного экспериментальных менее, совпадения не кинетических кривых примесного тушения люминесценции с теоретическими, так и не было получено даже для объемного монокристалла. Недавно интерес к этому вопросу снова возник кристаллические причине ПО того, ЧТО наночастицы, Nd³⁺. легированные могут найти ионами практическое применение в биофотонике в качестве люминесцентных зондов в работа Представленная ИК-области. ближней посвящена теоретическому экспериментальному И исследованию концентрационного самотушения в монокристаллах LaF₃: *x* at% Nd^{3+} (где x = 0.1, 2.4, 3.3, 8.8, 27.0, 50.4, 69.0, 87.7) высокого оптического качества. Полученные результаты являются первым шагом на пути к решению проблемы тушения люминесценции в

P3 нанокристаллах, легированных ионами, где наряду С необходимо самотушением учитывать тушение дополнительными акцепторами, например, молекулярными группами, находящимися в объеме наночастиц.



Рис. 1. Схема самотушения уровня ⁴F_{3/2} ионов Nd³⁺ (ионы Nd³⁺ одновременно доноры и акцепторы энергии) в кристалле Nd³⁺:LaF₃. Стрелка слева указывает возбуждение на уровень ⁴F_{5/2}. Пунктирные линии (1) показывают канал миграции энергии по ионам Nd³⁺. Линии (2) указывают кросс-релаксационный механизм переноса энергии с тушением

люминесценции уровня ⁴F_{3/2}

Кинетика люминесценции измерялась методом счета одиночных фотонов на длине волны $\lambda_{det} = 862,8$ нм при возбуждении $\lambda_{exc} = 789,8$ нм и температуре кристаллов T = 300 К нм. Кинетика самотушения люминесценции получена делением измеренной кинетики люминесценции на кинетику экспоненциального спонтанного излучательного распада уровня ${}^{4}F_{3/2}$ с радиационным временем $\tau_{\rm R}$ = 701 мкс, измеренного в кристалле LaF₃: 0.1% Nd³⁺.

 акцептор и резонансной миграции энергии донор - донор, авторы работ [2, 3] для кинетики самотушения люминесценции получили выражение:

$$N(t) = e^{-a^{2}t} (a-b)^{-1} \Big[ae^{a^{2}t} erfc(a\sqrt{t}) - be^{b^{2}t} erfc(b\sqrt{t}) \Big]_{(1)} [2,3],$$

где $a = [\Delta_{A} + \Delta_{D}\eta(z)]/2, b = [\Delta_{A} - \Delta_{D}\eta(z)]/2, \eta(z) = \sqrt{1+z/2} - \sqrt{z/2},$
 $\Delta_{A} = (2\pi^{2}/3)\rho\sqrt{C_{DA}}, \Delta_{D} = (\sqrt{2}\pi^{2}/3)\rho\sqrt{C_{DD}}, z = C_{DA}/C_{DD}, \rho$ – концентрация доноров.

Кинетика самотушения согласно уравнению (1)определяется параметром $z = C_{DA} / C_{DD}$ и не зависит OT концентрации доноров *р*. Это означает, что при любых концентрациях доноров и фиксированных значениях параметра *z* самотушение описывается кинетически подобными кривыми, быть получены друг которые могут ИЗ путем друга масштабирования соответствующего координатных осей. Параметр z определяет прыжковый (в пределе при $z \rightarrow 0$) или диффузионный механизм (при z >>1) переноса энергии. На малых временах кинетику (1) можно представить в форме Ферстеровской функции самотушения:

 $N(t) \approx \exp\left(-\gamma_A \sqrt{t}\right), \qquad t \ll \Delta_D^{-2},$ где $\gamma_A = 2\Delta_A / \sqrt{\pi}$ (2).

На больших временах кинетики самотушения и при значениях z < 0.25 миграция энергии по донорам преобладает над кросс-релаксацией, и формула (1) описывает экспоненциальную миграционно-ускоренную стадию самотушения люминесценции:

 $N(t) \approx \left[1 - \Delta_A / \Delta_D \eta(z)\right] \exp\left[-\Delta_A \Delta_D \eta(z)t\right], \quad npu \quad t \gg \Delta_D^{-2}, \quad (3),$ а вклад в скорость \overline{W} миграционно-ускоренного самотушения $\overline{W} = \Delta_A \Delta_D \eta(z) = \frac{2\sqrt{2}\pi^4}{9} \rho^2 \sqrt{C_{DA}C_{DD}} \eta(z) \quad (3.1)$

вносят оба процесса миграции энергии Δ_D и кросс-релаксации Δ_A . Это ситуация прыжкового механизма самотушения при $z = C_{DA} / C_{DD} \rightarrow 0$.

Особо следует отметить тот факт, что формула (1) корректно описывает кинетику самотушения только при значении z < 0.25.

экспериментальной кинетики самотушения Анализ начинается с определения микропараметра С_{DA}, который определяется макропараметра традиционно ИЗ $\gamma_A = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \Delta_A = \frac{4}{3} \pi^{3/2} \rho \sqrt{C_{DA}}$. Макропаметр γ_A определяют из угла наклона кинетики тушения, построенной в специальных координатах (Рис. 2, а), на временном диапазоне статического неупорядоченного распада (2). Но этот метод имеет недостаток. Дело в том, что при z <<1 кинетика самотушения при любой доноров остается миграционно-ускоренной, концентрации описываемой (3) и (3.1). Поэтому стадия статического тушения (2) очень короткая. Следовательно, С_{DA} будет определено с большой ошибкой.



Рис. 2. Кинетика примесного самотушения в зависимости от концентрации ионов Nd³⁺ в монокристаллах Nd³⁺: LaF₃, представленная в специальных координатах (**a**), а также начальная стадия кинетики (**b**); штриховые линии соответствуют теоретически рассчитанной кинетики самотушения согласно формуле (1)

Мы определили значение $C_{\rm DA}$ для каждой концентрации ионов Nd³⁺ (Таблица 1), используя стадию упорядоченного распада экспериментальной кинетики самотушения (Рис. 2, b): $N(t) = \exp\{-W_{ord}t\}, \quad npu \ t \ll t_1$ (4), где $t_1 = \Omega^2 / C_{DA}$ - граничное время между упорядоченной стадией и неупорядоченным статическим распадом, ($\Omega = 0.0566nm^3$ – элементарный объем, занимаемый одним узлом донорной подрешетки). Скорость упорядоченного распада:

$$W_{ord} = c_D C_{DA} P, \quad c_D = \rho \Omega, \quad P = \sum_i r_{1i}^{-6} = 2400 nm^{-6}$$
 (5),

где C_D – донорная концентрация в абсолютных единицах, P – решеточная сумма по всем позициям донорной подрешетки, кроме первоначальной позиции. Однако этот метод также имеет ограничения в точности. Дело в том, что аналитическими методами низкая концентрация ионов доноров в кристалле определяется с большой погрешностью.

преодоления вышеупомянутых ограничений Для ΜЫ микропараметры C_{DA} определили И $C_{\rm DD}$ путем прямой аппроксимации экспериментальной кинетики самотушения с помощью теоретической формулы (1). При аппроксимации мы одновременно подгоняли значения этих микропараметров так, экспериментальная чтобы теоретическая И кинетика всем совпадали на измеренном самотушения временном интервале для всех концентраций ионов Nd³⁺ до 8.8 ат% (Рис. 2а, 2b). Значения C_{DA} и C_{DD}, определенные двумя разными способами, совпадают с высокой точностью (Таблица 1).

При повышении концентрации $\rho(\text{Nd}^{3+})$ до 87.7 ат. % скорость миграции (3.1) рано или поздно становится больше скорости упорядоченного распада (5). Тогда многостадийная кинетика самотушения превращается в моноэкспоненциальный одностадийный распад (4), из которого можно определить значение C_{DA} по формуле (5) (Таблица 1). Критическая концентрация ионов-доноров c_D^* , при которой это происходит: $\overline{W}(c_D^*) = W_{ord}(c_D^*), \Rightarrow c_D^* = 0.033\Omega^2 P\sqrt{z} / \eta(z) \approx 13\%$

Рост микропараметра переноса C_{DA} для концентраций Nd^{3+} больше 50% по всей видимости, связан с увеличением силы кристаллического поля в связи с небольшим уменьшением параметров кристаллической решетки при преобладании структуры NdF_3 над структурой LaF_3 . Это приводит к увеличению сил линий переходов в ионе Nd^{3+} и, как следствие, согласно теории [4] к увеличению микропараметров C_{DA} и C_{DD} .

Таблица	1	
таолица	1	٠

$\rho(\text{Nd}^{3+}), \text{at}\%$		2.4	3.3	8.8	27.0	50.4	69.0	87.7
W_{ord} , mks ⁻¹		0.0064	0.01	0.054				
$C_{DA},$ nm ⁶ /ms	Аппроксимация согласно (1)	0.13						
	Определено согласно (5)	0.11	0.13	0.125	0.128	0.136	0.140	0.153
<i>C_{DD}</i> , nm ⁶ /ms (Аппроксимация по (1))			0.85					
$z = C_{DA} / C_{DD}$ (рассчитано из результатов аппроксимации)			0.15					

Работа поддержана проектом РНФ №16-12-10077. Авторы выражают благодарность Е.А. Баранчикову за помощь в характеризации образцов нелюминесцентными методами; С.Х. Батыгову за предоставленные монокристаллы.

Литература

1. Ю.К. Воронько, М.В. Дмитрук, А.А. Каминский, В.В. Осико, В.Н. Шпаков. ЖЭТФ 54 (1968) 751-753.

2. Е.Н. Бодунов, В.А. Малышев. Оптика и Спектроскопия, 62 (1987) 1280 – 1286.

3. В.П. Сакун. Химическая Физика, 6 (1987) 1032-1037

4. T. Kushida, J. Phys. Soc. Jpn, 34 (1973) 1318 – 1326.

Abstract. Resonance migration and cross-relaxation processes leading to concentration self-quenching of fluorescence have been studied theoretically and experimentally with Nd³⁺: LaF₃ single crystal as an example. New experimental data on fluorescence kinetics concentration dependence in these crystals are consistently described with single set of energy migration C_{DD} and cross-relaxation C_{DA} microparameters. The obtained results is the first step to solve the problem of fluorescence quenching in RE doped nanocrystals where, along with self-quenching, the quenching by additional acceptors namely, various molecular groups, residing in the volume of the nanoparticles have to be accounted.

МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ СРАВНЕНИЕ ФОТОПРИЕМНЫХ УСТРОЙСТВ, ПОСТРОЕННЫХ НА БАЗЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ УМНОЖИТЕЛЕЙ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФОТОДЕТЕКТОРОВ (ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ФОТОДЕТЕКТОРЫ)

Г.Д. Петрухин

в/ч 33965

В состав оптоэлектронных систем (ОЭС) и устройств любого назначения входит фотоприемное устройство (ФПУ), во многом определяющее важнейшие качественные и количественные показатели работы этих систем и устройств в целом.

В пассивных ОЭС и ФПУ фактически полностью определяет такие параметры системы как чувствительность и разрешающую способность (временную и частично пространственную).

В свою очередь, параметры ФПУ зависят от свойств и характеристик фотодетектора, то есть прибора тем или иным образом реагирующим на регистрируемый световой поток.

Фотодетекторы (ФДет) принято классифицировать по ряду признаков. Наиболее общим классификационным показателем является физический эффект, проявляющийся в конкретной группе приборов. По данному показателю ФДет делят на фотоэлектрические фотоэлектронные, И тепловые. Работа фотоэлектронных ФДет базируется на внешнем фотоэффекте, фотоэлектрических – на внутреннем, а тепловых на некоторых явлениях, проявляющихся нагревании при твердых ИЛИ газообразных тел. По количеству фоточувствительных площадок (элементов) в поставляемом предприятиями фотодетекторе они делятся на одно и многоэлементные.

В России одноэлементные ФДет характеризуются примерно пятьюдесятью параметрами.

Достаточно очевидно, что сделать сравнительный анализ фотодетекторов по всем показателям их качества практически невозможно. Решение подобной задачи осложняется еще и тем, что не все фирмы, выпускающие ФДет, в технических условиях приводят все их параметры.

Однако, небольшой есть относительно перечень показателей. которые очередь при выборе на В первую фотодетектора ориентируются разработчики фотоэлектронной аппаратуры и эти же показатели (параметры), как правило, дают в технической документации фирмы производители. К таким показателям относятся:

1. Спектральная характеристика;

2. Спектральная чувствительность или квантовая эффективность на одной или нескольких длинах волн. Ее численное значение дается в паспорте на каждой конкретной ФДет или приводится ее усредненное значение;

3. Интегральная чувствительность;

4. Темновой ток или количество темновых импульсов за одну секунду в выходной цепи ФДет;

5. Временные параметры (инерционность) ФДет;

6. Рекомендуемое напряжение питания;

7. Размер и форма светочувствительной площадки.

оптоэлектронные системы Поскольку все шире используются во всех сферах человеческой деятельности, то производители ФДет, стремясь в максимально возможной степени удовлетворить запросы разработчиков ОЭС, непрерывно повышают все показатели качества выпускаемых изделий, а так как большинство ОЭС можно отнести к системам двойного гражданского), то требования назначения (военного И К ФДет становятся характеристикам техническим все более жесткими.

Несмотря на то, что ОЭС используют для работы очень широкие диапазоны спектра электромагнитных колебаний (от ультрафиолетового до дальнего инфракрасного) можно выделить поддиапазоны наиболее интересные для разработчиков ОЭС, а, следовательно, и для разработчиков ФДет.

Отметим эти диапазоны в порядке увеличения длин волн: весь видимый участок спектра (0,4 - 0,76 мкм), относительно узкие участки спектра в области длин волн 0,85, 1,06, 1,55 мкм, участки 2-5 и 8-12 мкм. Перечисленные длины волн и спектральные участки попадают в так называемые окна прозрачности сред распространения оптических сигналов: атмосферы и кварцевого волокна. Гидросфера во внимание не принимается.

В последнее время усилился интерес к ультрафиолетовому участку спектра, и продолжаются разработки ФДет для регистрации излучения с длинами волн более 12-15мкм.

Успехи, достигнутые В материаловедении И микроэлектронике, дали возможность производителям ФДет выпускать не только собственно ФДет, но и фотодетекторы, объединенные с усилительной схемой (фотоприемные модули). Фотоприемные модули (ΦΠM) широко используются современных волоконно-оптических линиях связи (ВОЛС), где на их основе строятся ФПУ. Все чаще ФПМ фактически является ФПУ.

В связи с появлением лазеров, генерирующих импульсные сигналы фемтосекундной длительности, возникла проблема создания и производства ФДет, способных регистрировать такие сигналы.

По-видимому, эта задача на первом этапе может быть решена путем внедрения и производства, так называемых волноводных фотодиодов (WGPD), сообщения о разработке которых появились несколько лет назад [1;2]. Предполагается, что такие фотодиоды будут иметь верхнюю частоту полосы пропускания порядка 150 ГГц.

Волноводные фотодиоды p-i-n структуры обеспечивают полосу пропускания до 370 ГГц, но для реальной работы с импульсами фемтосекундной длительности требуются ФДет с полосой 1000 ГГц и более.

Проведем общий анализ характеристик фотодетекторов, выпускаемых различными фирмами, ориентируясь на данные, которые приводятся в соответствующей технической документации и рекламных проспектах.

будем При ЭТОМ иметь виду достаточно В быстродействующие фотодетекторы ФДет. т.е. способные регистрировать импульсные сигналы, длительностью десятки Следовательно, наносекунд менее. «тепловые» ФДет И рассматривать не будем. Не будут затронуты и приборы, для

170

нормальной работы которых необходимо их охлаждение до температуры, близкой к абсолютному нулю (т.е. ФДет. на базе сверхпроводников).

Фотоэлектрические фотодетекторы

К этой группе приборов относятся фотодиоды (ФД), фотодиоды p-i-n структуры (p-i-n ФД), лавинные фотодиоды (ЛФД) и некоторые другие(фототранзисторы,фототиристоры фотоварикапы и т.д.), которые рассатриваться не будут.

Ha рис.1 приведены усреднённые, нормированные спектральные характеристики этих приборов изготовленных из материалов.Отметим,что к настоящему времени различных InGaAs, максимум созданы фотодиоды основе на чувствительности которых сдвинут в область 2,4мкм при граничной длине волны порядка 2,6мкм.



зрения Напомним, разработчика ΦПУ ЧТО С точки фотодетектор должен обладать как можно большей спектральной чувствительностью на рабочей волны, минимально длине возможным током большим темновым И возможно (или требуемым) быстродействием.

В идеале ФДет и ФПУ в целом должны фиксировать каждый попадающий на фоточувствительную площадку фотон, а реально на выходе ФПУ должен формироваться регистрируемый отклик (как правило, виде импульса напряжения). В обусловленный каждым носителем заряда (электроном или дыркой), появившимся в результате взаимодействия потока фотонов с ФДет. Идеальная ситуация может быть только в случае, когда квантовая эффективность равна единице, темновой ток равен нулю, а последующий за ФДет усилитель идеален с точки зрения его шумовых свойств.

Поскольку квантовая эффективность величина случайная и реально всегда меньше 1 (если процесс взаимодействия потока фотонов с фотодетектором рассматривается за достаточно большой промежуток времени), темновой ток равным нулю быть а последующий усилитель может, обладает конечным не коэффициентом «счётчик шума, то фотонов», физически реализовать нельзя. Однако, определённые «порции» фотонов реально фиксируются и такие ФПУ в литературе условно называют счётчиками фотонов.

Кремниевые ФД в зависимости от технологии изготовления и материа-ла окна обладают чувствительностью в области (0,19 0,4) (0,72 1,1) мкм с максимумом чувствительности в области длин волн 0,46 0,96 мкм. Относи-тельно высокочастотные ФД имеют фоточувствительную площадку диамет-ром порядка нескольких десятков микрометров, а при квадратной форме сторона квадрата также равна десяткам микрометров.

Германиевые ФД обладают относительно большим темновым током.

На базе ФД и использовании малошумящих интегральных усилителей (таблица 1), например фирмы «Хьюлет-Паккард», можно построить ФПУ с по-роговой чувствительностью порядка 10-5 10-7 Вт.

В таблице 2 приведены параметры некоторых типов ФД в какой-то степени лучших по комплексу параметров (например, малый темновой ток при большой площади фоточувствительной поверхности). Однако быстродействие таких ФД невелико.

Part	пцат	Frequency Range	NF	Gain	P1dB	Supply Voltage
Number	Туре	(GHz)	(dB)	(dB)	(dBm)	(V)
MSA –	Si				(uDili)	(,)
2111	21	DC - 0.5	3.3	16	+10	5
MSA -	Si		2.2	10.0		7
3135		DC - 0.6	3.2	19.6	+9	/
INA -	Si	DC 0.5	17	24	+10	0
01100		DC = 0.3	1./	24	+10	0
INA -	Si	DC = 0.5	17	24	+11	8
01170	~ .		1.7			°
INA –	S1	DC – 1	2.0	29	+10	8
02100	<u>с</u> .					
INA – 02170	S1	DC – 1	2.0	29	+11	8
	C;					
10A - 02184	51	DC – 0.8	2.0	28.5	+11	8
102184 INA -	Si					
02186	51	DC - 0.8	2.0	28.5	+11	8
MSA -	Si					_
0636		DC - 0.9	3.0	16.5	+2	5
INA –	Si	DC 1	2.5	10.5	11	2
30311		DC - I	3.5	12.5	-11	5
INA –	Si	DC 1	3.6	10	0	5
50311		DC - I	5.0	19	0	5
MSA -	Si	DC = 1.1	37	173	+9	7
2035			5.7	17.5	. ,	,
MSA -	Si	DC – 1.3	6.0	17	+1.5	7
0100	<u> </u>					
MSA -	S1	DC – 1.3	6.0	16.5	+1.5	7
	C;					
11NA - 52063	51	DC – 1.3	4.0	22	+7.8	5
52005 INA -	Si					
10386	51	DC – 1.8	3.7	26.8	+10	6
MSA -	Si					_
0700	~ -	DC – 2.5	4.5	13	+5.5	5
MSA –	Si		5.0	10.5		-
0785		DC-2	5.0	12.5	+3.5	5
MSA -	Si	0.02 28	6.5	8.5	+22	15
0500		0.02 - 2.8	0.5	0.5	+23	15
MSA -	Si	0.02 - 2.8	65	85	+23	15
0520		0.02 2.0	0.5	0.5	. 23	1.7
INA –	Si	DC - 24	3.0	20.9	-2.5	5
51063			5.0		2.0	-

Таблица 1

NF – коэффициент шума

Gain – коэффициент усиления

Р1dВ – выходная мощность в точке 1 дБ компрессии

Tat	блица 2.					
<u>Тип</u> Фирма	Область чувствитель ности (мкм)	Размер чувствител ьной площадки Ó мм; мм*мм	Гранич ная частота (МГц)	Налич ие усилит еля	Наличие охлаждаю щего устройств а	Темно вой ток (нА)
<u>S 1336-</u> <u>18BU</u> Hamam atsu	0.19 – 1.1	1.1*1.1		-	-	0.02
<u>S 2551</u> Hamam atsu	0.32 – 1.06	1.2*29.1		-	-	1
<u>FD6-</u> <u>500ST</u> Полюс	0.5 – 1.6	500			+	<50
$\frac{S 2281}{01}$ Hamam atsu	0.19 – 1.0	Ø 11.3		-	-	0.3
<u>S 7997</u> Hamam atsu	0.19 – 1.1	3*3	1.3	+	-	
ФД-256 Россия						

Фотодиоды р-і-п структуры

Основным преимуществом этого типа ФДет является возможность создания быстродействующих ФДет с существенно большей площадью фоточувствительной поверхности, чем у ФД обычной конструкции (при одинаковом быстродействии) или при её малых размерах увеличить быстродействие.

Параметры некоторых p-i-n ФД представлены в таблице 3.

Следует отметить, что фирме Hamamatsu удалось создать в определённой степени уникальный p-i-n ФД S'3590-89 с площадью фоточувствительной площадки 100 мм², обеспечив при этом верхнюю частоту полосы пропускания его амплитудно – частотной характеристики порядка 40 МГц.

Таблица 3.							
Тип Фирма	Область чувствительности (мкм)	Размер чувствительной площадки Ø мм; мм*мм	Граничная частота (МГц); скорость [Гб/сек]	Темновой ток (нА)			
PD-3105							
ФТИ -	1.1 - 1.38	0.075	(2000)				
Оптроник							
PD-5105							
ФТИ -	1.48 – 1.6	0.075	(2000)				
Оптроник							
PD M 40	11-16		(10000)	10			
Полюс	1.1 1.0		(10000)	10			
PD WM 40	11-16	0.04	(12000)	20			
Полюс	1.1 1.0	0.01	(12000)	20			
S 7516-01	0.32 - 1.06	3	(170) c				
Hamamatsu	0.52 1.00	5	усилителем				
S 7911	0.32 - 1.0	0.1	(2000)				
Hamamatsu	0.52 1.0	0.1	(2000)				
S 3590-08	0.32 - 1.1	10*10	(40)				
Hamamatsu	0.52 1.1	10 10	(10)				
G 8522	0.47 - 0.85	0.04	1900	0.08			
Hamamatsu	0.47 0.05	0.04	1700	0.00			
G 8925	11-16		[10]	0.03			
Hamamatsu	1.1 1.0			0.05			

Лавинные фотодиоды

В рассмотренных выше ФДет выходной ток (I_{sux}) не превышает первичного (I_1) , образованного потоком фотонов. К первичному отнесем и темновой ток.

В лавинном ФД выходной ток может превышать первичный на 2-3 порядка, а теоретически и больше. Для количественной оценки этого превышения вводится величина М, называемая коэффициентом размножения.

$$M = \frac{I_{abix}}{I_1} = \frac{I_{abix}}{I_F + I_T} \tag{1}$$



Для получения M > 1 рабочая точка на вольт-амперной характеристике диода выбирается в предпробойной области (рис.2). При этом в обедненной области р-п-перехода создается электрическое поле с напряженностью такой величины (порядка 104В/см), что свободный носитель заряда на длине своего свободного пробега приобретает энергию достаточную для ионизации нейтрального атома. Вновь образованные носители заряда в свою очередь ионизируют нейтральные атомы, т.е. возникает лавинообразный процесс, в результате чего $I_{ebx} \gg I_1$. Описанный механизм размножения носителей заряда хорошо отражает суть работы ЛФД, но не раскрывает всей глубины процессов в ЛФД. Поэтому рассмотрим эти процессы более детально. Известно, что коэффициент поглощения света (Q) для конкретного материала зависит от длины волны, и поглощение происходит на глубине примерно равной 0 (0 имеет размерность см⁻¹). Вследствие этого фотогенерация носителей заряда может происходить «до» и «после» p-n перехода. Поэтому, в одной ситуации в поле перехода будут вовлекаться электроны, а в другом - дырки (т.к. направление электрического поля в переходе фиксировано). В общем случае, в переход вовлекаются и электроны и дырки. Обозначим вероятность ионизации на длине свободного пробега нейтрального атома электроном α, а дыркой - β. Значения α и β зависят от напряжённости поля в переходе (увеличиваются с её ростом). Отношение α/β может меняться в пределах $0 \div \infty$, что позволяет рассматривать ЛФД как структуру с положительной обратной связью.

Оценка численного значения *М* обычно проводится по полуэмпирически полученной формуле:

$$M = \frac{1}{\left(2\right) \left(\frac{U_{\Pi} - I_{Bolx} \cdot R}{U_{np}}\right)^{n}}$$

где U_{Π} - напряжение источника, питающего ЛФД;

R - омическое сопротивление в цепи, по которой протекает выходной ток (к этому сопротивлению относят и объёмное сопротивление базы диода).

 U_{np} - напряжение пробоя, т.е. напряжение при котором M = 0;

n - коэффициент, зависящий от материала $Л\PhiД$ и технологии его производства ($n = 1, 5 \div 6$);

 $U_{\Pi} - I_{_{6blx}}R = U_{_{CM}}$ - это напряжение, непосредственно приложенное к переходу.

Из (2) можно получить, что максимальное значение *М* равно:

$$M_{\max} \cong \sqrt{\frac{U_{np}}{nRI_{Bblx}}}$$
(3)

Нетрудно увидеть, что для темнового тока M больше чем, когда $I_{g_{BJX}} = I_T + I_F$

Ширина полосы пропускания ЛФД, а, следовательно, время нарастания переднего фронта выходного импульса, обусловлена следующими процессами:

- временем дрейфа носителей

- временем развития лавины, которое при всех прочих равных условиях зависит от соотношения α и β , и собственной постоянной времени ($C_{nep} \cdot r_{\delta}$), где C_{nep} - емкость p-n перехода, а r_{δ} распределённое сопротивление базы.

Усилительные и частотные свойства (f_{ep} и M) удобно оценить произведением $M \cdot f_{ep}$ которое называют площадью

усиления. Доказывается, что при α β или α $\langle \beta$ увеличение Mприводит к пропорциональному росту произведения $M \cdot f_{zp}$, а при $M \cdot f_{m}$ оказывается $\alpha \approx \beta$ произведение постоянным. Следовательно, MВ последнем случае увеличение сопровождается соответствующим уменьшением f_{zp} . Реально у ЛФД предназначенных для использования в высокоскоростных ОЛС удаётся обеспечить время нарастания переднего фронта выходного импульса тока на уровне долей наносекунды, т.е. f_{20} достигает единиц гигагерц и более.

Помимо очевидной полезности механизма лавинного размножения носителей заряда (сигнальный выходной ток в М раз увеличивается по сравнению с выходным током ФД), отрицательный наблюдается эффект. Появляются И дополнительные шумы, называемые шумами лавины, которые растут с увеличением M, и с некоторого значения M их рост опережает рост сигнала, а следовательно отношение с/ш начинает уменьшаться, т.е. наблюдается уменьшение чувствительности приёмника. Из этого следует, что существует оптимальное значение М, при котором отношение с/ш максимизируется. Шумы процесса размножения принято оценивать по формуле: $I_M^2 = 2qI_{\rm Gbbx}M^m\Delta f$ (4)

здесь *m* - шумовой индекс. При α β или α $\langle \beta m = 2$. *C* физической точки зрения это значит, что усиление сигнала не сопровождается шумами, т.е. идеально. Если $\alpha \approx \beta$, то m = 3. Если разность *m*-2 обозначить *x*, то M^x будет определять избыточный шум лавины.

Для нормальной работы ЛФД необходимо чтобы пробой (точнее предпробой) начинался одновременно по всей облучаемой площади. Этого легче добиться при малых размерах светочувствительной поверхности.

В реальных ЛФД шум лавины всегда имеет место. В [3] показано, что максимум отношения сигнал шум обеспечивается при

$$M_{onm} = \left[\frac{4kTg_{H}N}{Xg(I_{F} + I_{\phi} + I_{T})}\right]^{\frac{1}{m}}$$
(5)

*g*_{*H}</sub> - проводимость сопротивления нагрузки ЛФД</sub>*

N – коэффициент шума последующего усилителя

I_F - ток, обусловленный сигналом

 I_{ϕ} - ток, обусловленный фоновой засветкой (применительно к ВОЛС I_{ϕ} может быть принят равным нулю)

*I*_{*T*} - темновой ток

При выводе (5) низкочастотный (фликер шум) и шум распределённого сопротивления базы ЛФД не учитывались.

Если ЛФД предполагается использовать при оптимальном значении М, то источник питания должен иметь напряжение со стабильностью порядка десятых (лучше сотых) долей вольта, а температура ЛФД поддерживаться с точностью до десятых долей градуса.

Как у любого ФДет у ЛФД при охлаждении уменьшается уровень темнового тока, а, следовательно, повышается его чувствительность.

Параметры некоторых типов ЛФД приведены в таблице 4.

Признаком при отборе ЛФД для таблицы служил размер фоточувствительной поверхности.

К сожалению, большинство фирм не дают информацию о шумовых свойствах их изделий.

Тем более интересно сообщение фирмы Id Quantique о работе специализированного ЛФД, изготовленного из InGaAs/InP и предназначенного для работы в режиме временного стробирования [4].

По-видимому, фотоприемный модуль, построенный на базе этого ЛФД, наиболее близок к идеальному счетчику фотонов, если он используется в рекомендуемом режиме, суть которого поясняется на рис. 3.

К ЛФД, охлажденному до температуры ~220°К, приложено постоянное напряжение смещения, при котором лавинные свойства прибора не проявляются. Относительно этого пьедестала подаются импульсы напряжения, длительностью от 2,5 до 100 нсек, амплитуда которых, судя по всему, подбирается экспериментально по минимуму числа темновых импульсов, т.е. реализуется М_{опт}.

Таблица 4.							
Тип Фирма	Область чувствительно сти (мкм)	Размер чувствитель ной площадки Ø мм	Рабочее напряжен ие (В)	Коэффици ент усиления	Граничн ая частота (МГц); скорост ь [Гб/сек]		
G 8931- 03 Hamamat su	0.85 – 1.7	0.03		>10	[2.5]		
S 2381 Hamamat su	0.4 - 1.0	0.2	150	100	(1000)		
S 2385 Hamamat su	0.4 - 1.0	5	150	40	(40)		
S 5343 Hamamat su	0.2 – 1.0	1	150	50	(250)		



Рис. 3.

Утверждается, что вероятность появления темнового импульса не превышает $5 \cdot 10^{-5}$ 1/нс т.е. за 1 сек. ожидается не более $5 \cdot 10^4$ темновых импульсов. Отметим, что для
охлаждаемых специализированных ФЭУ фирмы Hamamatsu этот показатель более чем на два порядка лучше.

Авторы разработки, сообщая о 10, 15, 20 и 25% эффективности приемного модуля, не дают четкого определения этого термина. Поскольку «эффективность» зависит, судя по тексту статьи, от амплитуды стробирующего импульса, т.е. от величины М, то это значит, что для превышения порога амплитуды дискриминатора в случае 10% эффективности требуется 10 фотонов, а при 25% - 4 фотона.

Возможно, что меняется не амплитуда стробирующего импульса, а уровень дискриминации. Но как в первом, так и во втором случаях должны меняться вероятности правильного обнаружения и ложной тревоги (схема реагирует действительно на «пачку» фотонов или на шумовой всплеск), поскольку квантовая эффективность собственно ЛФД в ее классическом понятии при манипуляции с порогом схемы обработки вообще не меняется, а при изменении амплитуды строба может измениться в очень малой степени.

стробирования В временного при большой режиме стробирующих последовательности импульсов скважности предотвратить обработки воздействие схему на удается (обусловленного последствий» «шумовых полезного сигнальными фотонами) выходного импульса тока ЛФД.

временного стробирования Именно режим позволяет высокую чувствительность получить предельно приемного модуля. Причем, чем меньше длительность стробирующего импульса, тем надежнее фиксируются сигнальные фотоны. Но одновременно сужается область применения такого ФПУ, т.к. временное положение строба должно жестко коррелироваться с интервалом, временным котором ожидается В появление сигнальных фотонов.

Литература

1. IEEE Laser and Electro-Optic Sosiety, 1997 Annual Meeting 10-13 November 1997

2. Лазерные новости №1 1998 ИРВФ «Полюс»

3. Арсеньев, Давыдов Ю.Т. Приемные устройства оптического диапазона. Из-во МАИ 1998

МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ СРАВНЕНИЕ ФОТОПРИЕМНЫХ УСТРОЙСТВ, ПОСТРОЕННЫХ НА БАЗЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ УМНОЖИТЕЛЕЙ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФОТОДЕТЕКТОРОВ (ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ УМНОЖИТЕЛИ)

Г.Д. Петрухин

в/ч 33965

Фотоэлектронные умножители – самые распространенные приборы, в которых используется внешний фотоэффект. По существу, ФЭУ это фотоприемный модуль, объединяющий в общем едином вакуумном объеме фотокатод, случае В электростатическую линзу и многокаскадный усилитель тока, в усиления используется котором для эффект вторичной электронной эмиссии. Усилители этого типа называют вторичноэмиссионными (ВЭУ).

Фотоэлектронные умножители обладают рядом совершенно уникальных свойств: в них легко реализуется коэффициент усиления по току в пределах 10^6 - 10^8 , а при импульсном питании 10^{9} при огромном коэффициенте И более; усиления коэффициент шума ФЭУ близок к единице; полоса пропускания от 20 – 30 МГц до сотен МГц и до единиц ГГц в специализированных конструкциях; достаточно просто реализуется режим автоматического регулирования усиления; динамический диапазон 100 - 120 дБ и более. Существенным является большая площадь фотокатода. Минимальный диаметр катода примерно 3÷5 мм. Большой коэффициент усиления и малый коэффициент шума позволяют уверенно регистрировать единичные фотоны в количестве до 3÷5 штук.

Традиционно недостатками ФЭУ считается необходимость использовать источники высокого напряжения: от нескольких сотен вольт до полутора-трех киловольт и относительно большой объем приборов. Если первый недостаток очевиден, то второй, если иметь ввиду размеры ФПУ, построенного на базе некоторых современных ФЭУ и полупроводникового ФДет, во многих случаях можно поставить под сомнение. К сожалению,

российские ФЭУ производители ПО объективным И уступили субъективным причинам СВОИ позиции, как ПО ПО качеству приборов зарубежным номенклатуре, И так конкурентам. Наиболее прочные позиции в области производства ФЭУ занимает японская фирма Hamamatsu. Поэтому проведем анализ номенклатуры ФЭУ именно этой фирмы, ориентируясь лишь на потребительские параметры и не касаясь их конструкции и технологии производства.

Фирма выпускает ФЭУ спектральными co характеристиками, как "традиционного" типа вписывающимися в область длин волн примерно (0,12 - 1,1) мкм, так и с характеристиками, имеющими повышенный квантовый выход в области 0,9 мкм, и характеристиками, красная граница которых смещена в область 1,4 и даже 1,7 мкм. Такого расширения характеристик спектральных удалось лобиться за счет применения катода InP/InGaAsP. Квантовая эффективность таких катодов в области длины волны 1,6 мкм гарантируется в пределах 1%-10%. К ФЭУ с подобными катодами относятся ФЭУ R5509-72, R5509-73, R3809U-69. Последний из перечисленных ФЭУ обладает и повышенным временным разрешением. Время нарастания переднего фронта его выходного импульса не превышает 0,17 нс, что достигается за счет применения в качестве ВЭУ микроканальных пластин.

Достаточно долгое время ФЭУ были одноканальными приборами и для регистрации и анализа пространственновременных сигналов создавались матрицы из отдельных фотоумножителей. Для более плотной упаковки их колбы в области фотокатода стали делать квадратной или сотовой (шестигранной) формы.

Однако, по требованию разработчиков оптико-электронной аппаратуры, были разработаны многоканальные ФЭУ. На сегодня максимальное количество каналов (28×28) реализовано в ФЭУ типа R3292-02.

Помимо улучшения параметров собственно ФЭУ (продления красной границы фоточувствительности до 1,7 мкм, улучшения временных параметров, снижения темнового тока и др.) на базе ФЭУ стали выпускать модули, в состав которых входит высоковольтный источник питания, делитель напряжения,

усилитель выходного сигнала, схема его логической обработки и устройство охлаждения фотокатода. Напряжение первичного источника питания 5 или 15 вольт.

В таблице 1 приведены основные параметры некоторых типов модулей выпускаемых фирмой Hamamatsu.

Таблица 1.						
Тип выхода	ном ер сери и	спектраль ный диапазон мкм	время отклика нс	размер чувствител ьной области мм	габарит ные размеры мм	напряже ние питания
1	2	3	4	5	6	7
	H57 73 H57 83	0.185 – 0.9	0.78	диам.8	50*25*1 8 22*22*5 0	15
	H67 79 H67 80	0.185 – 0.9	0.78	диам.8	50*25*1 8 22*22*5 0	15
токовый	H74 22	0.3 – 0.89	0.78/1	диам.5,7	56*36*1 04	15
	H77 10 H85 67	0.185 – 0.9	1.4	3,7*13	19*53*5 1	15
	H77 32	0.185 - 0.9	2.2	4*20	38*95*5 0	15
	H78 26	0.3 - 0.85	1.5	диам.15	26*50*5 6	15
	H57 84	0.185 - 0.9	2.0	диам.8	22*22*6 0	+/-15
	H77 11 H85 68	0.185 – 0.9	20	3,7*13	19*53*5 1	+/-15
выход по напряже нию	H77 12 H85 69	0.185 – 0.9	200	3,7*13	19*53*5 1	+/-15
	H82 49	0.185 - 0.9	20,200	4*20	38*95*5 0	+/-15

184

	H78 27	0.3 - 0.85	20,200	диам.15	26*50*5 6	+/-15
внутренн ий процессо р + интерфей с	H74 68	0.185 – 0.9	integratio n time 40hcto50 0mc	диам.8	35*50*6 0	5
	H71 55	0.3 – 0.65	1,5,10	диам.8	22*50*5 0	5
	H74 21	0.3 – 0.89	1,5	диам.5	56*36*1 04	5
счетчик фотонов	H82 59	0.185 - 0.9	2,5	4*20, 4*6	38*95*5 0	5
	H78 28	0.3 – 0.85	1,5	диам.15	26*50*5 6	5
	H73 60	0.3 – 0.85	6	диам.22	34diax11 4	5
	H74 67	0.3 - 0.65	1,5	диам.8	35*50*6 0	5
с доп. функция ми	H76 80	300 - 650		диам.24	58*84*1 70	15

Наиболее важные параметры ФЭУ (модулей на их основе), оптимизированных для использования в инфракрасном диапазоне, приводятся ниже:

1. Н 7606-50. Фотокатод из GaAs диаметром 5 мм; квантовый выход на длине волны 0,85 мкм 10%; максимальное количество темновых импульсов в секунду – 100; скорость счета выходных импульсов до $1,5 \times 10^6$ в секунду; уровень выходного сигнала соответствует уровню ТТЛ логики; фотокатод охлаждается до нуля градусов по Цельсию.

2. R 5509-42. Область спектральной чувствительности 0,3-1,7 мкм. Усиление по току не менее 10⁶; временное разрешение 3 нс; может работать в режиме счета фотонов; катод охлаждается до температуры жидкого азота.

Подводя итоги анализу характеристик ФЭУ и модулей на их основе, на которые реально можно ориентироваться при проектировании оптико-электронных систем и устройств отметим следующее. Приборы этого типа можно использовать на длинах волн от 0,12 мкм до 1,7 мкм; некоторые из них работают в режиме счета фотонов; временное разрешение достигает 0,15-0,2 нс; многоканальные ФЭУ позволяют строить на их основе координатно-чувствительные ФПУ очень высокой чувствительности или фиксировать одновременно сигналы после их демультиплексирования (по частотному признаку).

Оценим возможность использования ФЭУ в ФПУ, предназначенных для регистрации сигналов с длиной волны в области 1,55 мкм. Для этой цели можно использовать готовые модули R5509 – 42 и R5509 – 72. По сравнению с приемным модулем, построенном на ЛФД фирмы ID Quantique, они имеют следующие преимущества:

- большая площадь фотокатода резко упрощает операцию сопряжения с оптоволокном;

- малое количество темновых импульсов (порядка 100 за секунду) позволяет отказаться от временного стробирования. В модуле на ЛФД эта величина, как уже подчеркивалось, по меньшей мере, на два порядка больше;

- большой внутренний коэффициент усиления (не менее 10⁶) упрощает электронную часть ФПУ. При необходимости можно исследовать (фиксировать) временную структуру сигнального потока;

- габаритные параметры модуля на ЛФД и ФПУ сравнимы.

Основным недостатком упомянутых фотоприемных модулей является необходимость более глубокого по сравнению с модулем на ЛФД охлаждения и отсутствие каких – либо данных стабильности параметров временной фотокатодов, ПО определенная ФЭУ. Есть вероятность использованных В деградации фотокатодов, что естественной ухудшит пороговые свойства фотоприемника.

Именно последний фактор не дает возможность сделать однозначный вывод о целесообразности использования модулей типа R5509 – 42 и R5509 – 72 для использования в течение долгого времени в автономном режиме.

Использовать в полной мере уникальные характеристики ФЭУ для приема сигналов с длиной волны в области 1.55 мкм

можно, если перейти от способа прямого детектирования, который по умолчанию имелся в виду на предшествующем этапе анализа, к способу приема, получившем название «преобразование вверх» (up conversion).

Обобщенная функциональная схема фотоприемного устройства, реализующая данный способ приема, представлена на рис. 1.



Рис. 1.

На рис. 1 обозначено:

1 – нелинейная электрооптическая среда (в большинстве случаев кристалл)

2 – источник оптического излучения накачки (лазер)

3 – оптический фильтр

4-ФЭУ.

Под действием излучения источника накачки в среде 1 создается напряженность оптического поля, при которой начинается проявляться ее нелинейность. В результате на ее выходе появляются оптические колебания с различными частотами. Среди них будет колебание с частотой, равной сумме частот несущей сигнала f_c и накачки f_n . Это колебание выделяется оптическим фильтром 3 и поступает на вход ФЭУ.

Не проводя математического описания процессов в нелинейной среде, отметим, что колебание с суммарной частотой содержит всю информацию, которая была заложена в сигнальном колебании.

Судя по литературным данным и частным сообщениям, коэффициент преобразования К_{пр} может быть получен порядка 30 процентов. Коэффициентом преобразования считается

отношение мощности оптического потока с суммарной частотой к мощности сигнального потока. Естественно, что длина волны колебания с суммарной частотой должна соответствовать длине волны, на которой обеспечивается максимальное значение квантовой эффективности используемого ФЭУ.

На рис. 2 приведены спектральные характеристики ФЭУ типа R7600U серии 100 или 200. На длине волны 0.35 мкм в ФЭУ R7600U – 200 МЧ гарантирована квантовая эффективность 43%.



Не приводя спектральных характеристик других серий ФЭУ отметим, что ФЭУ фотоприемного модуля H7421-40 (катод из GaAsP) имеет квантовую эффективность на длине волны 0.58 мкм 40%. Катод этого ФЭУ охлаждается до температуры ноль градусов. При этом типичное количество темновых импульсов за секунду равно 100, а максимальное 300.

Еще большей квантовой эффективностью (45%) на длине волны 0.5 мкм обладает прибор типа R10467U – 40, названный гибридным фотодетектором (HPD), принцип работы которого демонстрируется на рис. 3.



Рис. 3.

Прибор состоит из полупрозрачного фотокатода (GaAsP) диаметром 3 мм, вторичного эмиттера и сопряженной с ним диодной структурой, работающей в режиме лавинного размножения электронов. Прибор снабжен коаксиальным разъемом.

Между фотокатодом и усилительной секцией обеспечивается разность потенциалов 8 кВ. Фотоэлектрон, покинувший катод, бомбардирует вторичный эмиттер, в котором на каждый фотоэлектрон возникает отклик в виде электрического импульса, содержащего порядка 1500 электронов. В диодной структуре происходит лавинное размножение с коэффициентом М≈100.

Прибор обладает уникальными временными свойствами. Длительность одноэлектронного импульса по уровню 0.5 от амплитудного значения 0.1 нс, а длительность его переднего фронта 0.05 нс (см. рис. 4).

Гибридный фотодетектор описанной структуры с мультищелочным катодом диаметром 8 мм на длине волны 0,35 мкм обладает квантовой эффективностью 32%.

К сожалению, фирма производитель (Hamamatsu) не дает информации о шумовых свойствах HPD, но судя по осциллограмме одноэлектронного импульса (рис. 4) уровень шумов мал.

189



Рис. 4.

Таким образом, если ориентироваться на $\Phi \Theta Y$ с квантовой эффективностью 40%, и допустить, что в процессе преобразования и фильтрации теряется даже половина мощности сигнального колебания, то условная квантовая эффективность всего фотоприемного устройства, реализующего способ приема ир conversion, оказывается не менее 10÷15%.

При этом можно обойтись без операции временного стробирования, что резко упростит "электронную" часть ФПУ и расширит его функциональные возможности. Возможно, что вообще не потребуется охлаждения ФЭУ, а если и потребуется, то до температуры порядка нуля градусов Цельсия.

Подводя итог, можно сделать следующий вывод. При построении разведывательной ФПУ для работы в диапазоне 1,55 мкм конкурирующими являются два варианта. При первом варианте ФПУ строится на базе специализированного ЛФД с системой охлаждения до минус (50÷60°С), работающего в режиме временного стробирования. Второй вариант предполагает использование технологии up conversion.

Окончательное решение может быть принято только после того как будут сформулированы конкретные технические требования к фотоприемному устройству.

Литература

1. IEEE Laser and Electro-Optic Sosiety, 1997 Annual Meeting 10-13 November 1997

2. Лазерные новости №1 1998 ИРВФ «Полюс»

3. Арсеньев, Давыдов Ю.Т. Приемные устройства оптического диапазона. Из-во МАИ 1998

4. Каталоги и рекламные проспекты фирмы HAMAMATSU за 2004-2017г.

5. Single – Photon Detector Module.

6. Near – Infrared Single – Photon Detection with World Record 25% Efficiency.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(M_0O_4)_3A$ КТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Eu^{3+} , Cu^{2+} , Ti^{4+}

М.И. Рахманова, А.А. Рядун, В.А. Трифанов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 630090, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3, Тел.:(383) 330-95-15, Факс: (383) 330-94-89, rakhmanova_m@mail.ru

Развитие современной физики твердого тела, электроники, атомной физики и многих других отраслей науки и техники немыслимо без широкого применения монокристаллических материалов. В настоящее время разработаны способы получения монокристаллов разнообразных С параметрами, удовлетворяющими научным и техническим требованиям. Тем не менее, наука и техника непрерывно требуют создания новых материалов более монокристаллических С еще высокими характеристиками ИЛИ новыми сочетаниями физических И технических параметров. Изученные к настоящему времени кристаллы, применяемые в качестве лазеров и сцинтилляторов, имеют ряд недостатков. Поэтому поиск новых лазерных и сцинтилляционных материалов, отвечающих современным требованиям, актуален. Актуальность исследования особенностей вхождения ионов переходных металлов в структуру оксидных кристаллов в настоящее время также связана с разработкой оптических активных сред на основе новых типов оксидных кристаллов. В последнее время активно изучается возможность кристаллов вольфраматов использования молибдатов И В сцинтилляционных материалов благодаря ИХ качестве химической, термической и радиационной стойкости и хорошей технологичности. Особое место перспективных среди сцинтилляционных материалов кристаллы ЭТИ занимают благодаря тому, что они позволяют решить задачу регистрации

192

двойного безнейтринного β - распада. Значительный интерес к этой проблеме связан с определением массы нейтрино, а ¹⁰⁰Мо является одним из наиболее перспективных ядер для экспериментов по 2 β -распаду из-за его высокой энергии перехода $Q_{2\beta} = 3035$ кэВ.

В последнее время детально исследуются кристаллы двойногомолибдата $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$. Но представляет интерес исследовать рост и свойства других соединений, изоструктурных $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$. К этому ряду относится $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$.

В данной работе, низкоградиентным методом Чохральского выращены допированные ионами европия, титана и меди оптически однородные кристаллы $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3u$ исследованы их люминесцентные свойства.

кристалла Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO₄)₃ беспримесного Для при комнатной температуре при возбуждении $\lambda_{ex} = 280$ нм спектр фотолюминесценции представляет собой одиночную широкую максимумом вблизи 520нм. линию с на длине волны фотолюминесценции Интенсивность растет С понижением температуры. Допирование кристаллов Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO₄)₃ионами меди, европия и титана также приводит к росту интенсивности фотолюминесценции при возбуждении $\lambda_{ex} = 280$ нм (Рис. 1). затухания люминесценции всех кристаллов Кривые ДЛЯ описываются двухэкспоненциальным спадом. Соответствующие времена жизни приведены в таблице 1.

Предполагается, что за люминесценцию ответственны катионные вакансии, обеспечивающие зарядовую компенсацию при замещении ионов лития на примесные ионы.

Для кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$:Еи при возбуждении $\lambda_{ex} = 390$ нм спектр представлен на рис. 2.

Для кристаллов Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO₄)₃ допированных ионами Cu²⁺спектр ЭПР в Х диапазоне частот при комнатной температуре представляет квартета собой два линий С анизотропным g-фактором. Исследование угловой зависимости спектра ЭПР показало, что в структуре кристалла имеется два магнитно-неэквивалентных положения. Моделирование угловой зависимости спектров, позволило рассчитать параметры спин -Ионы меди имеют основное состояние 3d9 с гамильтониана.

193

электронным спином S=1/2. Причем направления главных значений g|| и A|| совпадают и соответствуют направлению кислород – кислород в кислородном октаэдре ионов магния M3. А их значения характерны для октаэдрического кислородного окружения ионов меди. Следовательно, можно предположить, что ионы меди замещают ионы магния в структурном положении – M3, для которых главные значения g- фактора g|| и тензора CTC A|| лежат в плоскости а и составляют угол 30° с осью C.



Рис.1. Спектры фотолюминесценции Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO₄)₃, λ ex=280nm, T=300K

$\mathbf{L} = \mathbf{M} \mathbf{\alpha} (\mathbf{M} \mathbf{\alpha} \mathbf{\Omega})$				
$L_{12-2x} M_{2+x} (MOO_4)_3$	Ex=280;Ei	m=520нм	Ex=390;Еm=620нм	
pure	220мкс	60мкс	-	-
Eu	152мкс	64мкс	3.4мс	0.57мс
Cu	187мкс	33мкс	-	-
Ti	196мкс	32мкс	-	-

Таблица 1. Времена жизни



Рис. 2. Спектр фотолюминесценции кристалла $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$: Eu^{3+} при возбуждении $\lambda_{ex} = 390$ нм при комнатной температуре

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00024мол_а

Abstract. The paper presents the results of study of crystals $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$, doped with europium, copper and titanium ions. The photoluminescence spectra are recorded and the photoluminescence lifetimes are calculated. It is shown that the doping of $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ crystals with europium, copper, and titanium ions leads to an increase in the luminescence intensity with a maximum at a wavelength near 520nm. For $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$:Eu crystals, a photoluminescence spectrum due to europium transitions was recorded and the corresponding lifetimes were calculated to be 0.57 and 3.4ms. Based on the analysis of the angular dependences of the EPR spectra of $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$:Cu crystals, it was established that copper ions enter the structure in the Cu^2 + state and occupy the position of magnesium with the formation of an oxygen vacancy to provide charge compensation. The parameters of the EPR spectra of copper ions are calculated.

ПРИМЕСНЫЕ И РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ LiB₃O₅

А.А. Рядун, М.И. Рахманова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 630090, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3, Тел.:(383) 330-95-15, Факс: (383) 330-94-89, ryadunalexey@mail.ru

Орторомбические кристаллы трибората LiB_3O_5 лития являются перспективным оптическим материалом, который широко применяется в силовой коротковолновой лазерной нелинейной и интегральной оптике, в технике, в качестве оптических параметрических генераторов, интегральных некоторых волноводов других элементов оптических И оптических систем [1]. Сочетание сильных ковалентных связей борокислородных внутри анионных групп кристалла И слабосвязанной сравнительно подрешетки катионов ЛИТИЯ обусловливают определенную специфику электронной структуры процессов дефектообразования кристаллов, И релаксации электронных возбуждений. Одним из лимитирующих факторов практического применения LiB₃O₅ в качестве оптических элементов является образование и накопление радиационных дефектов.

настоящей работе предпринята попытка объяснить В появление окраски в кристаллах LiB₃O₅ после их длительной эксплуатации в качестве лазерных элементов. Методами ЭПР, оптической спектроскопии и химического анализа исследовались кристаллы трибората ростовые кристаллы, лития И подвергавшиеся эксплуатации в качестве лазерных элементов. Был проведен анализ примесных и собственных дефектов, а также особенности образования радиационных дефектов в обоих типах кристаллов LiB₃O₅ и на основании данных о природе радиационных дефектов сделана попытка объяснить деградацию свойств кристаллов после эксплуатации в качестве оптических элементов.

196

Исследования ряда образцов кристаллов LiB_3O_5 показали возможность вхождения в структуру примесных атомов углерода, молибдена и меди. Проведенный химический анализ примесей показал, что как в выращенных кристаллах LiB_3O_5 , так и в отработанных элементах на их основе содержится до $2*10^{-2}$ массовых процента углерода и до $1*10^{-1}$ массовых процента молибдена.

Из анализа угловой зависимости спектров ЭПР [2] от ионов меди Cu^{2+} следует, что в структуре кристалла имеется два магнитно неэквивалентных положения этого центра. Моделирование угловых зависимостей спектров ЭПР позволило определить параметры спин-гамильтониана исследуемого центра. Для примесных ионов меди определено положение в структуре кристалла – тетраэдрическая позиция иона лития с расстоянием до атомов кислорода, соответствующим длине связи медь – кислород ($r\approx 2A$).



Рис.1. Спектр ЭПР ионов меди Cu²⁺ в кристалле LBO

облучении высокоэнергетичными электронами При В ростовых кристаллах и кристаллах, использованных в качестве образуется лазерных элементов, однотипный набор дефектов. При облучении электронами радиационных типа стабильных радиационных образуются три центра: электронный центр B²⁺, межузельный кислород О⁻ и дырочный кислородный центр О⁻ вблизи примеси углерода.

Для исследуемых кристаллов при $\lambda ex=532nm$ при 80К наблюдается интенсивный спектр фотолюминесценции, являющийся суперпозицией интенсивной широкой полосы с максимумом на $\lambda=575nm$ и менее интенсивной полосы с максимумом на $\lambda=633nm$.



Рис. 2. Спектр ЭПР LiB₃O₅, облученного электронами 3.5 Мэв и дозой 10^{18} e/см²

При возбуждении длиной волны 313nm в кристалле, для которого в спектре ЭПР наблюдается спектр меди, обнаружена фотолюминесценция с максимумом на λ =450nm. Интенсивность этой линии при понижении температуры до T=80К возрастает.



Рис. 3. Спектры люминесценции кристалла LiB₃O₅.1 λ ex = 313nm, *T* = 80K, *U*=1380V. 2 λ ex = 313nm, *T* =300K, *U*=1380V. 3 λ ex = 532nm, *T*=80K, *U*=1100V

Таким образом, исследования кристаллов LiB3O5 показали возможность вхождения в структуру примесных атомов углерода,

молибдена и меди. Для ионов меди рассчитаны параметры спингамильтониана и определено положение в структуре кристалла – межузельное положение между двумя ионами лития. Отсутствие спектров ЭПР в необлученных кристаллах при вхождении примеси углерода говорит о том, что при замещении бора на углерод для компенсации заряда происходит образование одной литиевой вакансии.Полученные результаты позволяют сделать заключение, что причиной появления окраски кристаллов LiB₃O₅ является фотостимулированная диффузия атомов лития и их захват катионными вакансиями в темновой части кристалла, что обеспечивает образование и накапливание литиевых вакансий в области прохождения лазерного луча. Поэтому для увеличения лучевой стойкости кристаллов LiB₃O₅ необходимо уменьшить содержание примесных элементов, неизовалентно замещающих основные элементы структуры кристалла.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00024 мол_а.

Литература

- 1. C. Chen, Y. Wu, A. Jaing, B. Wu, G. You, S. Lin. J. Opt. Soc.Am. B: Opt. Phys. 6, 616 (1989)
- 2. Н.В. Черней, В.А. Надолинный. Завод. лаб. 72, 20 (2006)

Abstract. In this paper, we try to explain the causes of the appearance of the color of LiB_3O_5 crystals after their long time operation as laser elements. Impurity and radiation centers in growth LiB_3O_5 crystals and in crystals whose color has appeared after a long time used as a laser element were studied by EPR and optical spectroscopy. The occurrence of an admixture of copper was detected In several growth crystals. The parameters of the EPR spectra and the structural position of copper ions Cu^{2+} are determined. The features of defect formation in electron-irradiated growth crystals of LiB_3O_5 and in the regions of maximum coloration of crystals of spent laser elements are studied. The results obtained allow us to conclude that the cause of the appearance of the color of LiB_3O_5 crystals is the photostimulated diffusion of lithium atoms and their capture by cation vacancies in the dark part of the crystal, which ensures the formation and accumulation of lithium vacancies in the region of the laser beam passage.

ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ИОНОВ Cr^{3+} В ТРИКЛИННЫХ ПОЗИЦИЯХ КРИСТАЛЛОВ Y_2SiO_5 и Sc_2SiO_5

<u>В.А. Важенин</u>¹, А.П. Потапов¹, А.В. Фокин¹, Г.С. Шакуров², В.А. Исаев³, М.Ю. Артёмов¹

¹Уральский федеральный университет, Институт естественных наук и математики, Россия, 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51 ²Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, Россия, 420029 Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7 ³Кубанский государственный университет, Россия, 350040 Краснодар, ул. Ставропольская, 149 e-mail: vladimir.vazhenin@urfu.ru тел.(343)3899723

Низкосимметричные парамагнитные центры, образованные примесными редкоземельными ионами Er^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+} в кристаллах $M_2\mathrm{SiO}_5$ ($M-\mathrm{Y}$, Sc, Lu) активно исследуются авторами [1-5] как перспективные объекты для создания квантовых запоминающих устройств. Эти же кристаллы, легированные Ce^{3+} , представляют собой класс эффективных и быстрых сцинтилляционных материалов [6-8]. Кроме того, ортосиликат иттрия с примесью ионов четырехзарядного хрома является перспективным кристаллом для инфракрасных лазеров [9].

ЭПР монокристаллов Y_2SiO_5 с примесью 2% Сг был исследован в работе [10]. Наблюдаемый спектр, состоящий из четырех переходов, отнесен к центру Cr^{4+} со спином S=1, расположенному в позиции Si⁴⁺. Измерение угловой зависимости спектра в плоскости перпендикулярной оси с (в ячейке I12/а1) позволило получить параметры ромбического спинового гамильтониана [10]: $|b_{20}|=|D|=30$ GHz, $|b_{22}|=|3E|=4.5$ GHz, g=1.98 (b_{nm} – параметры в определении [11]).

Нами исследовались кристаллы с концентрацией хрома порядка 1%, выращенные в Кубанском госуниверситете методом Чохральского из иридиевого тигля в атмосфере азота со скоростью 1.5 mm/h.

Измерения угловых зависимостей при комнатной температуре проводились на спектрометре трехсантиметрового диапазона EMX Plus Bruker. Для измерений в диапазоне частот (37–850 GHz) использовался широкополосный ЭПР-спектрометр, измерения на нем выполнялись при температуре жидкого гелия в магнитных полях до 900 mT.

Все атомы в структуре $M_2 SiO_5$ (пространственная группа C2/c (C_{2h}^{6})) имеют симметрию 1 (C_1) , кремний находится в искаженном кислородном тетраэдре, псевдоредкоземельные (Y, Sc) ионы занимают две неэквивалентные позиции с координационными числами 6 (M1) и 7 (M2). В данной работе используются кристаллографические оси, определенные в ячейке I12/a1.

Каждая атомная позиция размножается элементами симметрии ячейки (инверсия и ось C₂||**b**) до четырех. Поскольку парамагнитные центры, связанные друг с другом операцией инверсии, в магнитном резонансе неразличимы, при локализации иона хрома в любой из трех позиций (M1, M2, Si) в ЭПР могут наблюдаться только два магнитно-неэквивалентных спектра [12]. Если магнитное поле находится в плоскости ас или В||b (В – магнитного поля) два спектра индукция ЭТИ становятся эквивалентными.



Рис. 1. Частотно-полевая зависимость ЭПР сигналов Y₂SiO₅: Сг в ориентации ≈**B**||**с**. Точки – эксперимент, кривые - расчет. 1, 2, 3, 4 – номера уровней энергии

В результате измерений частотно-полевой зависимости интенсивных ЭПР сигналов в Y_2SiO_5 : Cr (рис. 1) нами были обнаружены четыре перехода между двумя дублетами с расщеплением в нулевом поле (РНП) 53 GHz. Этот факт можно объяснить только существованием в данном кристалле центров со спином S=3/2 (например, Cr³⁺).



Рис. 2. Экспериментальное (точки) и расчетное ориентационное поведение положений переходов центров Cr³⁺ в Y₂SiO₅ в плоскости, нормаль к которой отстоит от **b** на ≈39°. І центр – квадраты и сплошные кривые, ІІ центр – круглые точки и штриховые кривые

Угловые зависимости двух переходов двух центров (I и II), измеренные в произвольной плоскости на частоте ≈ 9.8 GHz, приведены на рис. 2. Ориентационное поведение триклинного спектра со спином S=3/2 можно описать спиновым гамильтонианом следующего вида [11]: $H_{sp} = \beta(BgS) + 1/3(b_{20}O_{20} + b_{21}O_{21} + b_{22}O_{22} + c_{21}\Omega_{21} + c_{22}\Omega_{22}),$ (1)

где **g** – **g**-тензор, β - магнетон Бора, O_{2m} и Ω_{2m} – спиновые операторы Стивенса, b_{2m} и c_{2m} – параметры тонкой структуры.

Считая, что зависимости на рис. 2 измерены при вращении магнитного поля в плоскости $\mathbf{x}_1\mathbf{y}_1$ ($\mathbf{B}\perp\mathbf{z}_1$), методом наименьших квадратов с учетом РНП=53 GHz нами были получены параметры

гамильтониана (1) для двух (I и II) магнитно-неэквивалентных центров. Затем вращением системы координат (СК) находим плоскость, в которой угловые зависимости центров I и II становятся идентичными (см. рис. 3). Это значит, что найдена СК **XYZ** с **Z**||**b**, при этом гамильтонианы этих центров отличаются лишь знаками b_{21} и c_{21} . Оказалось, что угол между **Z** и $\mathbf{z}_1 \approx 39^\circ$.



Рис. 3. Угловые зависимости положений переходов двух центров Cr³⁺ в Y₂SiO₅, связанных операцией C₂, в плоскости **ас**

Затем было исследовано ориентационное поведение спектров I и II еще в двух произвольных плоскостях, в которых также были определены параметры спинового гамильтониана (1). Добиваясь вращением СК совпадения угловых зависимостей положений сигналов двух центров или минимизации выражения:

 $[b_{20}(I)-b_{20}(II)]^2+[b_{21}(I)+b_{21}(II)]^2+[b_{22}(I)-b_{22}(II)]^2+[c_{21}(I)+c_{21}(II)]^2+[c_{22}(I)-c_{22}(II)]^2,$ (2) были найдены углы между **Z** и **z**₂, **z**₃.

Спиновые гамильтонианы, полученные из трех экспериментальных плоскостей, в СК Z||b имели практически одинаковые величины b_{20} , но различные остальные. Параметры гамильтониана, полученные после поворота СК вокруг Z||b с целью обнуления c_{22} , приведены ниже (в GHz):

1)
$$b_{20} = -2.1$$
, $b_{21} = \pm 86.13$, $b_{22} = 12.56$, $c_{21} = \mp 17.93$
2) $b_{20} = -2.07$, $b_{21} = \pm 86.6$, $b_{22} = 12.4$, $c_{21} = \mp 16.8$
3) $b_{20} = -2.05$, $b_{21} = \pm 86.2$, $b_{22} = 12.5$, $c_{21} = \mp 17.6$

В кристалле Sc_2SiO_5 :Сг измерения частотно-полевых зависимостей показали существование двух неэквивалентных (А и D) центров с начальными расщеплениями 42 и 68 GHz, соответственно. Каждый из этих центров представлен в ЭПР двумя (AI, AII и DI, DII) магнитно-неэквивалентными спектрами (см. рис. 4). Существование двух неэквивалентных центров Cr^{3+} (A и D) с близкими РНП логично объяснить локализацией примесных ионов в двух скандиевых позициях (*M*1 и *M*2).



Рис. 4. Ориентационное поведение положений переходов центров Cr³⁺ в ScSiO₅ на частоте 9.8 GHz в плоскости с нормалью, отстоящей от b на ≈68°. А I – эксперимент-треугольники, расчет-штриховые кривые, А II – звезды, штрих-пунктирные, D I – квадраты, пунктирные, D II – круглые, сплошные

Следуя выше описанной процедуре для двух триклинных центров Cr^{3+} в Sc_2SiO_5 получены следующие параметры (в GHz):

(A)
$$b_{20} = -14.1$$
, $b_{21} = \pm 17.8$, $b_{22} = -22.1$, $c_{21} = \pm 24.2$
(D) $b_{20} = -22.9$, $b_{21} = \pm 41.8$, $b_{22} = 38.2$, $c_{21} = \mp 0.5$

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для Уральского федерального университета (3.6115.2017/8.9), Программы президиума РАН 1.26 в КФТИ КазНЦ РАН. Измерения проведены на спектрометрах Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» Уральского федерального университета и Казанского физикотехнического института.

Литература

- 1. O. Guillot-Noël, Ph. Goldner, Y. Le Du, E. Baldit, P. Monnier, K. Bencheikh. Phys. Rev. B 74, 214409 (2006).
- 2. G. Wolfowicz, H. Maier-Flaig, R. Marino, A. Ferrier, H. Vezin, J.J.L. Morton, Ph. Goldner. Phys. Rev. Lett. **114**, 170503 (2015).
- 3. S. Welinski, A. Ferrier, M. Afzelius, Ph. Goldner. Phys. Rev. B 94, 155116 (2016).
- 4. Sukhanov, V. F. Tarasov, R. M. Eremina, I. V. Yatsyk, R. F. Likerov, A. V. Shestakov, Yu. D. Zavartsev, A. I. Zagumennyi,
- S. A. Kutovoi. Appl. Magn. Reson. 48, 589 (2017).
- 5. R. Eremina, T. Gavrilova, I. Yatsyk, I. Fazlizhanov, R. Likerov, V. Shustov, Yu. Zavartsev, A. Zagumennyi, S. Kutovoi. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **440**, 13 (2017).
- 6. M. Buryi, V. Laguta, J. Rosa, M. Nikl. Radiation Measurements. **90**, 23 (2016).
- 7. V. Laguta, Yu. Zorenko, M. Buryi, V. Gorbenko, T. Zorenko, J.A. Mares, M. Nikl. Optical Materials **72**, 833 (2017).
- 8. L. Pidol, O. Guillot-Noel, A. Kahn-Harari, B. Viana, D. Pelenc, D. Gourier. J. Phys. Chem. Sol. **67**, 643 (2006).
- 9. C. Deka, B.H.T. Chai, Y. Shimony, X.X. Zhang, E. Munin, M. Bass. Appl. Phys. Lett. **61**, 2141 (1992).

10.R.R. Rakhimov, H.D. Horton, D.E. Jones, G.B. Loutts, H.R. Ries. Chemical Physics Letters **319**, 639 (2000).

11.С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., Наука, 1972, С. 121.

12.М.Л. Мейльман, М.И. Самойлович. Введение в спектроскопию ЭПР активированных монокристаллов. М., Атомиздат, 1977, С. 30.

Abstract. The EPR spectrum of yttrium and scandium silicates single crystals doped with chromium is studied at different frequencies. In Y_2SiO_5 , there is one triclinic Cr^{3+} center with a magnetic multiplicity of 2 have been detected, while the Sc_2SiO_5 crystals exhibit two nonequivalent centers.

ПРИМЕНЕНИЕ *S*-ФУНКЦИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

С.А. Онищук

Кубанский государственный университет, г.Краснодар

Введение. Своими корнями *S*- функция уходит в патологию физиологии, где она применялась при аппроксимации динамики показателей гемограмм. С достаточно большой точностью они описывались *S*- функцией [1, 2], которая выглядит следующим образом:

 $S = HGe^{1-G} + S_{st},$

где $G = D^c - u^c + 1$, а $D = u \frac{x-a}{b-a}$. Здесь *S* исследуемый показатель, *x* – время лечения, *a* и *b* определяет положение экстремумов

функции, , c – показатель нелинейности в виде произвольной степени, S_{st} – уровень стабилизации, параметр u задает разницу между значениями S_{st} и показателя S_0 , означающему исходный уровень. Параметр $H = M - S_{st}$, M – экстремум функции.

При этом разумное увеличение числа параметров приводит к увеличению точности аппроксимации.

Скорости и ускорения *S*-функции. Моделирование процессов непрерывной функцией позволяет исследовать эти процессы с точки зрения скоростей и ускорений изменения параметров системы. Известно, что скорость изменения любой величины равна производной её функции по времени, а ускорение процесса выражается производной второго порядка.

Таким образом, скорость изменения значения параметров задается первой производной *S*-функции по времени и является непрерывной функцией. Дифференциальное уравнение, описывающее скорость изменения показателя имеет вид:

$$\frac{dS}{dx} = He^{1-G} \frac{ucD^{c-1}}{b-a} (1-G).$$

Поскольку в подавляющем большинстве случаев производная равна нулю в точках экстремума, то есть при x=a и x=b, то в

результате мы имеем всего две разновидности S-функции, а именно с a=0 и с b=0.

Так как производная *S*-функции по времени является непрерывной функцией, ее также можно дифференцировать

$$\frac{d^2S}{dx^2} = He^{1-G} \frac{u^2 cD^{c-2}}{(b-a)} \left[cG^2 + G(cu^c - 4c + 1) + (3c - 2cu^c - 1) \right]$$

Вторая производная *S*-функции характеризует ускорение изменения параметров системы, поэтому точки, в которых вторая производная равна нулю, имеют математический смысл: в эти моменты времени ускорение изменения показателей меняет знак на противоположный.

На рис.1 представлена в общем виде S-функция, а также её первая и вторая производные. Точки, где вторая производная равна нулю, называются точками перегиба, и на рис. 1 обозначены x_1 и x_2 . Такой вид S-функции характерен для многих процессов.



Рис. 1. S-функция (1) и ее первая (2) и вторая (3) производные

Частные случаи решения интегралов вида $\int x^n \exp(ax^m) dx$.

Но иногда возникает обратная задача вычислить, например, скорость по ускорению.

В этом случае необходимо взять интеграл по *S* - функции. Однако здесь имеются определенные сложности. Неопределенный интеграл не имеет простого решения.

Поскольку при аппроксимации динамики показателей гемограмм *S*- функцией обычно используется ветвь *x* в интервале (0; ∞), можно воспользоваться гамма-функцией $\Gamma(z)$ для интегрирования $S = HGe^{1-G} + S_{st}$ в том случае, когда $S_{st} = 0$.

Функция $\Gamma(z)$ может быть определена одним из следующих выражений [3]:

$$\Gamma(z) = \int_{0}^{\infty} e^{-t} t^{z-1} dt = \int_{0}^{1} \left(\ln \frac{1}{t} \right)^{z-1} dt, \qquad \text{Re } z > 0$$

$$\Gamma(z) = \frac{\lim_{n \to \infty} \frac{n! n^{z}}{z(z+1)...(z+n)}}{\text{Тогда}}$$

Тогда

$$\int_{0}^{\infty} Sdx = \frac{H(b-a)e^{u^{c}}}{c} \Gamma\left(\frac{2}{c}\right) + \frac{H(b-a)\left(1-u^{c}\right)e^{u^{c}}}{c} \Gamma\left(\frac{1}{c}\right).$$

Но для частных случаев можно получить точное решение. Например, в работе [4] были рассмотрены решения следующих интегралов вида $\int x^n e^{ax^n} dx$:

$$\int xe^{ax} dx = e^{ax} \left(\frac{x}{a} - \frac{1}{a^2} \right)$$

$$\int x^2 e^{ax} dx = e^{ax} \left(\frac{x^2}{a} - \frac{2x}{a^2} + \frac{2}{a^3} \right)$$
или в общем виде
$$\int x^n e^{ax} dx = e^{ax} \left(\frac{x^n}{a} + \sum_{k=1}^n (-1)^k \frac{n(n-1)...(n-k+1)}{a^{k+1}} x^{n-k} \right)$$

Там же представлено решение

 $\int \frac{e^{ax}}{x^m} dx = \frac{1}{m-1} \left(\frac{e^{ax}}{x^{m-1}} + a \int \frac{e^{ax}}{x^{m-1}} dx \right)$ что при целом *m*>0 приводит к интегралу от экспоненты на *x*: $\int \frac{e^{ax}}{x} dx = Ei(ax)$ Интегральная показательная функция Ei(z) хорошо расписана в работе [5]:

$$Ei(z) = -\Gamma(0, ze^{\pi i}) = -\int_{z}^{\infty} \frac{e^{t}}{t} dt$$
, причем при $z \neq 0$ разлагается в ряд
 $Ei(z) = C - \pi i + \ln(z) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^{n}}{n \cdot n!}$, где C – постоянная Эйлера.

Этот предел и называется Эйлеровой постоянной, которая, таким образом, определяется формулой:

$$C = \lim_{n \to \infty} \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \dots + \frac{1}{n} - \ln n \right) = 0.5772156\dots$$

Действительная ветвь Ei(z) получается при z=-x:

$$Ei(-x) = C + \ln(x) + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{x^n}{n \cdot n!}.$$

При x>>1 $Ei(-x) = \frac{e^{-x}}{-x} \left(1 - \frac{1!}{x} + -\frac{2!}{x^2} - \frac{3!}{x^3} + \dots \right)$

В работе [6] дано решение интегралов

$$\int x e^{-ax^2} dx = -\frac{1}{2a^2} e^{-ax^2},$$

$$\int x^2 e^{-a^2x^2} dx = -\frac{1}{2a^2} x e^{-a^2x^2} + \frac{\sqrt{\pi}}{4a^3} \operatorname{erf}(ax), \quad \text{где} \quad \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad -$$

интеграл вероятности,

 $\int x^3 e^{-ax^2} dx = -\frac{ax^2 + 1}{2a^2} e^{-ax^2}$. Здесь же была рассмотрена более общая, чем в [4], формула:

$$\int \frac{e^{a^2 x^2}}{x} dx = \frac{1}{2} Ei(-a^2 x^2).$$

В представленной работе разработаны решения других подобных интегралов:

$$\int x^{n-1}e^{-x^2} dx = -\frac{1}{n}e^{-x^n}$$
$$\int x^{n-1}e^{ax^n} dx = \frac{e^{ax^n}}{an}$$
$$\int x^{n-1}e^{-2x^n} dx = \frac{1}{n}erf(x^n)$$

$$\int x^{2n-1} e^{-x^{n}} dx = -\frac{1}{n} e^{-x^{n}} \left(x^{n} + 1\right)$$

$$\int x^{2n-1} e^{ax^{n}} dx = -\frac{e^{ax^{n}}}{an} \left(x^{n} - \frac{1}{a}\right)$$

$$\int x^{2an-1} e^{ax^{n}} dx = \frac{1}{an} \left(x^{an} + 1\right) e^{ax^{n}}$$

$$\int x^{3n-1} e^{ax^{n}} dx = \frac{e^{ax^{n}}}{a^{3}n} \left(a^{2}x^{2n} - 2ax^{n} + 2\right)$$

$$\int \frac{e^{ax^{n}}}{x} dx = \frac{1}{n} Ei(ax^{n})$$

Таким образом, в результате проделанной работы предложены частные случаи решения интегралов вида $\int x^n \exp(ax^m) dx$, представляющие интерес при интегрировании *S*- функции.

Преобразование S - функции с использованием функцииЛамберта. Наиболее простой способ преобразовать <math>S - функциюс использованием функции Ламберта. Действительная <math>W функцию Ламберта определена для действительных <math>x как решение функционального уравнения $W(x)\exp(W(x)) = x$. Другими словами, W - функция Ламберта есть функция, обратная к $функции <math>W = x \cdot \exp(x)$ [3].

W-функция Ламберта не является ни четной, ни нечетной функцией. Она определена в интервале (-1/*e*; ∞), где принимает значения от - ∞ до ∞ , причем для отрицательных *x* функция двузначна. Точками с координатами (-1/*e*; -1) делит график функции на две ветви, верхнюю W(x) и нижнюю $W_{-}(x)$, так, что обе ветви имеют вертикальную касательную. Верхняя ветвь W(x), часто называемая основной, проходит через начало координат и больше не имеет особенностей. Нижняя же ветвь W(x) имеет точку перегиба и вертикальную асимптоту.

W - функция Ламберта возникает при решении трансцендентного уравнения $W = x \cdot \exp(x)$. Наиболее простым способом разложения и аппроксимации W-фунции Ламберта является ее разложение в ряд Тейлора.

Справедливы следующие разложения W-функции Ламберта и ее комбинаций с простейшими функциями в ряд Тейлора окрестности x = 0:

$$\begin{split} W_0(x) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-n)^{n-1}}{n!} x^n, \text{ или} \\ W_0(x) &= x - x^2 + \frac{3}{2} x^3 - \frac{8}{3} x^4 + \frac{125}{24} x^5 - \frac{54}{5} x^6 + O\left(x^7\right) \\ \text{Можно также использовать преобразование} \\ W(x) &= \begin{cases} 0.665(1+0.0195\ln(x+1))\ln(x+1) + 0.04 & \text{при} & 0 \le x \le 500 \\ \ln(x-4) - \left(1 - \frac{1}{\ln x}\right)\ln\ln x & \text{при} & x > 500 \end{cases} \\ \ln(x-4) - \left(1 - \frac{1}{\ln x}\right)\ln\ln x & \text{при} & x > 500 \end{cases} \\ W(x) &= L_1 - L_2 + \frac{L_2}{L_1} + \frac{L_2(L_2 - 2)}{2L_1^2} + \frac{L_2(2L_2^2 - 9L_2 + 6)}{6L_1^3} + \\ + \frac{L_2(3L_2^3 - 22L_2^2 + 36L_2 - 12)}{12L_1^4} + O\left(\left\{\frac{L_2}{L_1}\right\}^5\right) \end{split}$$

где L_1 =lnx и L_2 =lnlnx.

Было проведено аналитическое вычисление большого неопределенных количества интегралов: интеграла OT произвольной целой положительной степени *W* - функции и комбинаций И -функции со степенными интегралов ОТ функциями при произвольных целых положительных степенях, с логарифмической тригонометрическими функциями, С И функциями, употребляемыми экспоненциальной С часто специальными функциями и др. Таблица из более ста интегралов приведена в [3].

Однако разложение *W*-функции Ламберта и ее комбинаций с простейшими функциями в ряд Тейлора и последующее почленное интегрирование не всегда приводит к искомому результату. Существуют ограничения: разложение справедливо только в окрестности x = 0 и то что *W*-функции Ламберта определена только в интервале $(-1/e; \infty)$.

Прикладное применение S-функции.

Три(8-оксихинолят) бора (Вq₃) был синтезирован высокотемпературной обменной реакцией. Проведена интерполяция параметров спектров люминесценции препаратов Вq₃ в зависимости от температуры синтеза.

На рис.2 показаны спектры фотолюминесценции, полученные на препаратах, синтезированных при различных температурах.

Видно, что при увеличении температуры синтеза интенсивность фотолюминесценции сначала резко убывает, а потом возрастает. Сдвигается также положение максимума спектров.



Рис. 2. Спектры фотолюминесценции порошковых препаратов Вq₃

Наиболее подходящей в данном случае для описания ФЛ является *S*-функция, являющаяся произведение степенной функции на экспоненту. Ранее она позволяла хорошо описывать динамику показателей крови [12-13].

Для спектров фотолюминесценции параметры функции имеют определенный смысл: *а* – это левый край спектра, *b*–положение максимума, *H* – величина максимума, *m* и *n* – параметры формы [14].

Твердые растворы $Ca_xBa_{1-x}Ga_2S_4$:Еи обладают интенсивной фотолюминесценцией (ФЛ) в сине-зеленой – зеленой области спектра при комнатной температуре за счет электронных переходов $4f^{6}5d \rightarrow 4f^{7}$ в ионах Eu²⁺ [15].

Полученные спектры ΦЛ дают картину дискретного распределения люминесценции, в то время как может возникнуть необходимость конкретного спектра. Поэтому важным становится получение математических зависимостей между люминофора и получаемым спектром. Это составом дает возможность рассчитать необходимый состав.

Для этого была проведена аппроксимация экспериментальных кривых с помощью *S*-функции. Она показала удовлетворительные результаты. Также удовлетворительные результаты были получены с помощью *S*-функции в случае аппроксимации спектральной чувствительности СЭ [15].

Литература

1. Барановская И.Б., Онищук С.А. Использование вероятностного подхода для скрининговой диагностики анемических состояний // Кубанский научный медицинский вестник. 2008. №3–4. С.82–86.

2. Барановская И.Б., Онищук С.А. Система распознавания патологий эритропоэза на основе вычислительных процедур // Врач и информационные технологии. 2008. № 6. С.53–62.

3. Бейтмен Е., Эрдейн А. Высшие трансцендентные функции. М.: Наука, 1973. 296 с.

4. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Физматгиз, 1963. 1100 с.

5. Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции. М.: Наука, 1964. 344 с.

6. Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев А.И. Интегралы и ряды. Т.1. элементарные функции. М.: Физматлит, 2002. 632 с.

7. Кузнецов Д.С. Специальные функции. Владимир: Типография №1 Государственного издательства литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1962. 249 с.

8. Выгодский М.: Справочник по высшей математике. М.: ООО, Издательство Астрель, 2005. 991 с.

9. Дубинов А.Е., Дубинова И.Д., Сайков С.К. W-функция Ламберта и ее применение в математических задачах физики. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2006. 160 с.

10. Brydges D. C, ImbrieJ. Z. Branched polymers and dimensional reduction II arXiv: math-ph/0107005v2, 15 Jan 2002.

11. Brydges D. C, Imbrie J. Z. Dimensional reduction formulas for branched polymer correlation functions II arXiv: math-ph/0203055v2, 20 May 2002.

12. И. Б. Барановская, С. А. Онищук. Материалы II межд. науч.практ. конф. «Перспективы образования, науки и техники-2007», 16-30 октября 2007, Перемышль, «Наука и образование», 12 (2007) С. 32-35

13. И. Б. Барановская, С. А. Онищук. Врач и информационные технологии, № 2 (2008), 48–54.

14. Петрова О.Б., Онищук С.А., Аккузина А.А., Аветисов Р.И., Хомяков А.В., Аветисов И.Х. Моделирование S-функцией спектров фотолюминесценции препаратов три(8-оксихинолята) бора. Материалы XXII международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». Краснодар: Кубанский государственный университет, 2016. С.226-233.

Онищук 15. Яблонский Г.П., C.A., Леоненя M.C. Математическое фотолюминесценции описание В микропорошках широкозонных халькогенидных люминофоров. Материалы XXII международной конференции «Оптика И спектроскопия конденсированных сред». Краснодар: Кубанский государственный университет, 2016. С.292-297.

16. Онищук С.А. Математическое моделирование спектральной чувствительности СЭ при протонной бомбардировке. Актуальные вопросы развития территорий: теоретические и прикладные аспекты. Пермь: ИП Сигитов Т.М., 2016. №2. С.11-14.

17. Онищук С.А., Понетаева Е.Г. Моделирование спектральной чувствительности СЭ при протонной бомбардировке. Материалы Х всероссийской научно-практической конференции информационно-технические «Математические методы И средства». Краснодар: Краснодарский VH-T МВД России, 2014.C.234-236.

СОЗДАНИЕ ИНТЕГРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИХ РАЗВЕТВИТЕЛЕЙ 1×8

Э.А. Бабаев, К.Р. Иванова, М.А. Куплевич, В.А. Никитин, А.Ф. Скрынников

ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, г. Краснодар

Оптические световоды являются основной передающей средой оптического излучения в волоконно-оптических линиях распределение (ВОЛС), СВЯЗИ a оптических сигналов осуществляется с помощью соединенных определенным образом либо при помощи волноводной разветвленной световодов, структуры, представленной виде интегрально-оптической В схемы

По конструктивным признакам все многообразие разветвителей оптического излучения можно условно разделить на две большие группы: волоконные разветвители оптических сигналов и интегральные разветвители оптического излучения.

Интегрально-оптические разветвители используются в волоконно-оптических линиях связи (ВОЛС) и в пассивных оптических сетях (PON), обеспечивающих широкополосную передачу информации абонентам.

Целью работы является изготовление канальных интегрально-оптических разветвителей 1×8 в стеклянных подложках методом электростимулированной миграции ионов К⁺ из расплава соли KNO₃.

Интегрально-оптические разветвители изготавливались в стеклянных подложках размером 30×30×1,25 мм.

На одну из сторон стеклянной подложки методом термического вакуумного напыления наносился маскирующий слой алюминия толщиной 0,6 мкм. Структура разветвителя формировалась в маскирующем слое алюминия при помощи фотолитографии. Для этого на поверхность слоя алюминия методом центрифугирования при помощи установки SPIN-1200T наносился фоторезист ФП-383 толщиной 1 мкм. После сушки фоторезиста при температуре 92 °C в течение 15 мин.

проводилось экспонирование высушенного фоторезиста на установке безмасковой литографии µPG-101 по предварительно созданной в AutoCAD программе.

Ширина отверстий структуры разветвителя в маскирующем слое алюминия составляла 3 мкм.

Внешний вид подготовленной для электростимулированной миграции ионов стеклянной подложки с маскирующим слоем представлен на рис. 1.



Рис. 1. Внешний вид стеклянной подложки с маскирующим слоем

стеклянной Ha противоположную сторону подложки методом термического напыления наносился алюминиевый слой толщиной 1 мкм, выполнявший роль катода при создании интегрально-оптических разветвителей методом миграции электростимулированной ИОНОВ В стеклянную подложку из расплава соли. Для предотвращения короткого замыкания между расплавом соли и тонкопленочным катодом последний напыляется через маску, обеспечивающую зазор от края подложки 5 мм.

Схема проведения электростимулированной миграции ионов представлена на рис. 2.



Рис. 2. Схема проведения электростимулированной миграции ионов

Электростимулированная миграция ионов проводилась из расплава соли КNO₃ при температуре расплава 380 °C,
стимулирующем напряжении 8 В, в течение 5 мин. При этом электрический ток достигал значения 0,5 мА.

После окончания электростимулированной миграции ионов проводилась обрезка и полировка торцов стеклянной подложки.

После полировки торцов стеклянной подложки оптическое излучение осветителя микроскопа фокусировалось на входном канале разветвителя, а оптическое излучение, выходящее из восьми каналов разветвителя, наблюдалось под микроскопом. Внешний вид выходного излучения интегрально-оптического разветвителя 1×8 представлено на рис. 3.



Рис. 3. Внешний вид выходного излучения интегрально-оптического разветвителя 1×8

Из рис. З видно, что выходные торцы разветвителя имеют круглую форму, что является необходимым условием при торцевой стыковки с оптическим световодом.

Измерение геометрических размеров каналов интегральнооптического разветвителя и их числовой апертуры проводилось с использованием оптического микроскопа и микрометра окулярного MOB1–15[×].

Проведенные измерения показали, что диаметр выходных каналов разветвителя составляет 9 мкм, а числовая апертура NA = 0,1.

Измерение потерь в изготовленном интегрально-оптическом разветвителе проводилось на установке, которая содержала два полупроводниковых лазера с волоконными FC/PC выходами, работающих на длине волны 0,63 мкм и 1,55 мкм. Лазер с длиной волны 0,63 мкм использовался для визуальной настройки

установки перед проведением исследований в ИК-области спектра на длине волны λ=1,55 мкм.

На рис. 4 представлено распределение интенсивности выходного излучения в каналах исследуемого разветвителя.



Рис. 4. Распределение интенсивности выходного излучения в каналах исследуемого разветвителя

Как видно из рис. 4 изготовленный интегрально-оптический разветвитель 1×8 имеет довольно высокую равномерность выходного излучения в каналах.

Проведенные измерения показали, что неравномерность деления света по каналам – 0,3 дБ, а вносимые потери порядка 10 дБ.

Поскольку при изготовлении разветвителя использовалось внедрение ионов К⁺, который не дает коллоидной окраски, то потери в самих волноводах составляли менее 0,5 дБ/см.

Литература

1. Векшин М.М. Создание интегрально-оптических разветвителей 1×4 в стекле ионным обменом из расплава соли KNO₃ / М.М. Векшин, М. А. Куплевич, В.А. Никитин, Н.А. Яковенко // Сборник научных трудов VII Международной конференции по фотонике и информационной оптике. М.: НИЯУ МИФИ, 2018. С. 316-317.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПУЧКА ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ НА СВОЙСТВА ZnO(Ga) И ZnO(In)

<u>А.А. Стульников¹</u>, Р. Boutachkov², Е.И. Горохова³, К.А. Черненко⁴, С.Б. Михрин¹

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия ²GSI, Дармштадт, Германия ³Научно-Исследовательский и Технологический Институт Оптического Материаловедения Всероссийского Научного Центра «ГОИ им. С.И.Вавилова», Санкт-Петербург, Россия ⁴Lund University, Лунд, Швеция AndreyStulnikov@gmail.com

Для обеспечения корректной работы ускорителя, необходимо проводить контроль параметров пучка, таких как интенсивность и однородность. В таком случае детектор должен обладать высокой радиационной стойкостью и быстродействием. На ускорительном комплексе GSI (ионы с энергиями до 4,5 ГэВ/нуклон), используется органический сцинтиллятор BC-400. Он обладает достаточным быстродействием, но не имеет необходимой радиационной стойкости.

Возможной заменой может быть сцинтиллятор на основе ZnO, В котором обычно наблюдаются две полосы люминесценции: экситонная в ультрафиолетовой области и дефектная зеленой. Экситонная люминесценция в имеет постоянную наносекунды, делает ZnO спада меньше что перспективным использования качестве быстрого для В сцинтиллятора [1]. Постоянная спада дефектной люминесценции лежит в диапазоне 1-2 мкс, что снижает быстродействие. Однако известно, что легирование ZnO элементами третьей группы: Ga, In или Al приводит к увеличению интенсивности экситонной люминесценции и уменьшению интенсивности дефектной [2].

Целью работы являлось исследование воздействия пучка тяжелых ионов высокой энергии на свойства керамических сцинтилляторов ZnO(Ga) и ZnO(In).

Исследуемые керамики ZnO(Ga) и ZnO(In) были изготовлены методом вакуумного одноосного прессования при высокой температуре, из порошка ZnO высокой чистоты (99.9995%), в «ГОИ им. С.И.Вавилова» и представляли собой диски толщиной 0,4 мм и диаметром 2 см. Образцы облучались на ускорительном комплексе GSI. ZnO(Ga) был облучен пучком ¹²⁴Xe (энергетические потери в образце 1,80 ГэВ/ион). ZnO(In) был облучен пучками ¹²⁴Xe и ²³⁸U (энергетические потери в образце 1,77 ГэВ/ион и 5,16 ГэВ/ион, соответственно).

Измерения полного пропускания образцов кривых двухлучевого спектрофотометра при проводились помощи SPECORD 200 PLUS, оснащенного интегрирующей сферой, а измерения спектров рентгенолюминесценции проводились при постоянном рентгеновском возбуждении (40 ĸВ, мA). 10 Регистрационная часть установки состояла из монохроматора МДР-2 и системы счета фотонов Hamamatsu H8259-01.

Области керамик, подвергавшиеся воздействию ионизирующего излучения, изменили цвет. На рис. 1 изображены кривые полного пропускания для ZnO(In) (а) и для ZnO(Ga) (б). Кривые 2 измерены в областях, подвергавшихся воздействию ионизирующего излучения, кривые 1 получены вне этих областей.



Рис.1 Полное пропускание керамик. (a) ZnO(In) 1 – исходная керамика; 2 – после облучения ²³⁸U, (б) ZnO(Ga) 1 – исходная керамика; 2 – после облучения ¹²⁴Хе

Полное пропускание керамик достигает максимума в области от 450 до 500 нм. Уменьшение значения полного пропускания в

красной области обусловлено большим количеством донорных уровней, связанных с наличием легирующей примеси [3]. После облучения, возникла полоса поглощения в области спектра от 400 до 600 нм вследствие образования дефектов.

На рис. 2 представлены спектры рентгенолюминесценции керамик ZnO(In) (a) и ZnO(Ga) (б). Кривые 2 получены для областей, подверженных воздействию ионизирующего излучения, кривые 1 вне этих областей.



керамика; 2 – после облучения ²³⁸U, (б) ZnO(Ga) 1 – исходная керамика; 2 – после облучения ¹²⁴Хе

Полоса дефектной люминесценции отсутствует. Максимум интенсивности рентгенолюминесценции исходных керамик находится при длине волны 387,1 нм для ZnO(In) и 386,4 нм для ZnO(Ga). После воздействия ионизирующего излучения максимумы не смещаются, полоса излучения, связанная с дефектной люминесценцией, не появляется. Интенсивность излучения ZnO(In) после облучения 238 U (4100 кГр) уменьшается в 4 раза, а для ZnO(Ga) под действием 124 Xe (2250 кГр) в 1.4 раза.

Был произведен отжиг ZnO(In) на температуре 600 °C в течении 1 часа. После отжига пятна, появившиеся во время облучения, более не наблюдаются. Были сняты спектры полного пропускания и рентгенолюминесценции отожженной керамики.

На рис. 3 изображены кривые полного пропускания (а), спектры рентгенолюминесценции (б) для ZnO(In). Кривые 1 сняты после отжига, кривые 3 сняты до отжига в областях керамик подверженных воздействию ионизирующего излучения,

кривые 2 сняты до отжига вне этих областей. Из рис. За видно, что после отжига керамик, полоса поглощения больше не наблюдается, что связанно со снижением концентрации дефектов. Из рис. Зб видно, что отжиг приводит к увеличению интенсивности экситонной люминесценции керамики, сниженной после воздействия ионизирующего излучения. В области от 450 до 600 нм полоса излучения не наблюдается.



Рис.3. Полное пропускание (а) и рентгенолюминесценция (б) керамики ZnO(In) после отжига. 1 – после отжига; 2 – до отжига; 3 – до отжига в месте прохождения пучка²³⁸U

Уменьшение интенсивности излучения после облучения керамик ZnO(In) и ZnO(Ga) происходит из-за уменьшения полного пропускания, в следствие образования дефектов. После облучения интенсивность люминесценции керамик остается достаточной для регистрации заряженных частиц (ВС-400 разрушается при дозах более 100 кГр). Отжиг позволяет частично восстановить люминесцентные и оптические свойства керамик.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-52-76002.

Литература.

- 1. Batsch T., "Timing properties of a ZnO(Ga) scintillator (NE843)", Nucl. Instr. and Meth., vol. 125, pp. 443–446, Apr. 1975
- 2. Ozgur, U. A comprehensive review of ZnO materials and devices //J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98. P. 041301.

 Yamanoi K., et al. ZnO crystal as a potential damage-recoverable window material for fusion reactors. – Optical Materials – 2016. – V.62 – P. 646-650.

Abstract. In this paper we researched radiation resistance of zinc oxide doped with In or Ga. We measured radioluminescence spectra and full transmission before and after high radiation doses.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ SiO₂ И СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА НА СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АЛЮМО-ГРАНАТОВ, АКТИВИРОВАННЫХ Се

<u>Т.А. Тухватулина¹, И.Д. Веневцев¹, В.М. Ханин², П.А. Родный¹</u>

¹ФГАОУ ВО Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д.29 Email: ttansu96@gmail.com ²Utrecht University, Domplein 29, 3512 JE Utrecht, Netherlands

В последние годы, сцинтилляционные алюмо-гранаты, активированные Ce³⁺, вызывают большой интерес из-за сочетания высокого световыхода с малым временем спада [1].

способов модификации сцинтилляционных Одним из характеристик является синтез керамик или рост кристаллов с нарушенной стехиометрией относительно идеальной формулы Y_{3-а±х}Al_{5±х}O₁₂:Ce_a. В работе [2] было показано, что изменение соотношения катионов керамик $\mathrm{Gd}_{3(1-z)}$ 0,012(Ga0,56,Al0,44)8zO12:Ce0,012 (GGG) в пределах z = 0,58÷0,66 приводит к увеличению световыхода на 30-40% и уменьшению послесвечения в мс диапазоне на 2 десятичных порядка. Также в стехиометрии работе [3] исследовалось влияние на сцинтилляционные параметры лютеций-алюминиевых гранатов $(Ce_xLu_{1-x})_3Al_5O_{12}$ (LuAG). В зависимости от содержания Lu^{3+} рентгенолюминесценции интенсивность световыход И увеличивались соответственно В раза 20-30%. 4 И на Прозрачность при этом увеличивалась на 30-40% и на 1 десятичный порядок уменьшалось послесвечение.

Улучшить сцинтилляционные параметры керамик можно также с помощью различных флюсов. В работе [4] для LuAG показали, что при добавлении MgO в качестве флюса значительно увеличивается прозрачность и уменьшается длительное послесвечение, однако уменьшается световыход.

В данной работе было изучено влияние стехиометрии и кремнийсодержащего флюса на сцинтилляционные характеристики иттрий-галлий-алюминиевых гранатов активированных церием (YGAG).

Образцы представляли собой круглые диски диаметром 1.5 см и толщиной 2 мм. В эксперименте участвовало два набора Первый набор образцов образцов. ИЗ 4 $(Y_{3\,0025+x}Ga_{1\,99})$ _xAl₃O₁₂:Се_{0.0075}) с нарушенной стехиометрией x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04 и с добавлением SiO₂ (1000 ppm). Второй набор из 4 $(Y_{3 0025+x}Ga_{1 99-x}Al_{3}O_{12}:Ce_{0 0075})$ нарушенной образцов С стехиометрической формулой x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04 без SiO₂.

На рис. 1(а) представлены спектры рентгенолюминесцении образов. Все кривые были скорректированы с учетом спектральной чувствительности установки.





Из графика видно, что интенсивность образцов без SiO_2 выше. Однако если сравнивать внутри одной группы, то в первой группе наибольшую интенсивность имеют образцы с более искаженной стехиометрией соответственно с x=0.03, 0.04. А во второй группе наибольшую интенсивность имеют образцы с x=0.02, 0.03.

Для данных образцов был измерен световыход со временем формирования 0.5 мкс под гамма-источником Cs^{137} . Полученные данные представлены на рис. 1(б). Образцы без SiO_2 имеют больший световыход и в свою очередь максимальный световыход равный LY=38000 фотон/МэВ наблюдается у образца с x=0.01, что на 30% больше, чем у остальных керамик из этого набора.

Послесвечение керамик не зависело от изменения стехиометрии, поэтому на рис. 2(a) приведено только послесвечение рентгенолюминесценции образцов с x=0.04 с SiO₂ и без SiO₂ с длительностью импульса рентгеновской трубки 100 нс. У образца без SiO₂ интенсивность послесвечения в мкс диапазоне в 2 раза ниже.



Рис. 2. (а) Послесвечение рентгенолюминесценции исследуемых иттрийгаллий-алюминиевых гранатов в мкс диапазоне; (б) Послесвечение рентгенолюминесценции исследуемых иттрий-галлий-алюминиевых гранатов в диапазоне 10⁻²-10³ с

На рис. 2(б) представлены измерения длительного послесвечения в диапазоне $10^{-2}-10^3$ с. На участке $10^{-2}-10^1$ с послесвечение ниже на 1 порядок у образцов с SiO₂. Лучшими кинетическими характеристиками в диапазоне $10^{1}-10^{3}$ обладают керамики без SiO₂.

Спектры полного пропускания образцов приведены на рис. 3.



Рис. 3. Спектры полного пропускания исследуемых иттрий-галлийалюминиевых гранатов

Введение SiO₂ улучшило пропускание образцов на 40-50%. В то же время пропускание зависит и от стехиометрии. Внутри одного набора пропускание меняется в диапазоне 25-45%.

пропускание SiO₂ улучшает Введение иттрий-галлийкинетические параметры керамик алюминиевых И В МС время у образцов без SiO₂ диапазоне. B ТО же выше интенсивность ренгенолюминесценции и световыход, а также ниже послесвечение в мкс диапазоне.

С помощью варьирования стехиометрии относительно идеальной формулы можно значительно улучшить световыход и прозрачность керамик иттрий-галлий-алюминиевых гранатов. У образца с x=0.01 без SiO₂ световыход выше на 30%, чем у остальных керамик из этой группы. Однако пропускание выше у образца с x=0.04. Таким образом, если необходим образец большой толщины, необходимо искать компромисс между пропусканием и световыходом.

Литература

1. Autrata R., P. Schauer, J. Kuapil. Journal of Physics E: Scientific Instruments -2001 - 11(7) - P. 707.

2. Kamada K., Endo T., Tsutumi K., Yanagida T., Fujimoto Y., Fukabori A., Yoshikawa A., Pejchal J., Nikl M. Cryst. Growth Des. ACS Publications, – 2011. – Vol. 11, No 10. – P. 4484–4490.

3. Liu S., Mares J.A., Babin V., Hu C., Kou H., D'Ambrosio C., Pan Y., Nikl M. Optical Materials, - 2017. – Vol. 63. – P. 179-184

4. Liu S., Feng X., Zhou Z., Nikl M., Shi Y., Pan Y. Phys. Status Solidi RRL, - 2014. – Vol. 8, No. 1. – P. 105-109

Abstract. In this paper we studied scintillation properties of nonstoichiometric YGAG:Ce ceramics and the effect of SiO_2 co-doping on the scintillation performance.. YGAG:Ce,Si ceramics achieve a much higher transmittance than the Si-free samples but SiO_2 co-doping decreases radioluminescence intensity and light yield. At the same time, it is possible to improve scintillation performance with variation in stoichiometry. We showed that the sample with x=0.01 has 30% higher light yield than other samples in one group.

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ZnO, ЛЕГИРОВАННЫХ AI

<u>С.И. Рембеза¹</u>, Р.Е. Просветов¹, Е.С. Рембеза², А.А. Винокуров¹, А.В. Ситников¹

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», Россия, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, rembeza@yandex.ru ²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1.

Тонкие полупроводниковые пленки ZnO широко используются в прозрачной электронике [1], газовой сенсорике [2], в светоизлучающих структурах [3], в качестве прозрачных проводящих электродов [4] и в других областях науки и техники.

Пленки ZnO имеют ширину запрещенной зоны более 3 эВ, прозрачны В видимом диапазоне света, имеют п-тип проводимости и могут использоваться в качестве оптического преобразователях солнечной энергии [5]. Примесь окна в алюминия при замещении атома цинка в решетке ZnO является донором и используется для регулирования электропроводности пленок ZnO. Однако, добавление Al в оксид цинка в больших количествах может привести к образованию фазы Al₂O₃ и к увеличению электросопротивления пленки ZnO.

Целью данной работы является выяснение влияния концентрации примеси алюминия на оптические и электрические свойства тонких пленок ZnO.

Тонкие (2 мкм) пленки ZnO с различным содержанием Al изготавливались ионно-лучевым магнетронным распылением на переменном токе составных керамических мишеней ZnO и Al₂O₃. Неравномерное распределение фрагментов Al₂O₃ на поверхности прямоугольной мишени ZnO позволило получить набор образцов пленок ZnO на предметных стеклах с различным содержанием алюминия в их объеме. Концентрация Al в объеме пленок ZnO контролировалась методом энергодисперсионного анализа вторичных электронов на приставке к электронному микроскопу JEOL-840. Толщина пленок ZnO определялась с помощью

интерференционного микроскопа МИИ-4. Оптические свойства пленок ZnO с примесью Al исследовались с помощью двухлучевого спектрофотометра видимого и ультрафиолетового диапазона (290 ÷ 1100 нм) СПЕКС ССП-715М. Электрические параметры образцов измерялись 4-зондовым методом на автоматизированной установке ВИК-УЭС.

В результате распыления на холодную подложку составной мишени $ZnO + Al_2O_3$ в атмосфере Ar были изготовлены 10 образцов пленок ZnO с линейно изменяющимся содержанием примеси алюминия от 1 до 5 % ат. Все пленки прозрачны в видимом диапазоне света и имеют слабый зеленоватый оттенок. Спектры оптического пропускания пленок ZnO:Al приведены на рисунке, из которого следует, что пленки ZnO обладают прозрачностью в видимом диапазоне на уровне 70 ÷ 80 % с порогом поглощения меньше 400 нм.



Рис. 1. Сравнение спектров пропускания пленок ZnO:Al для образцов № 3, 5, 7

Перестроение спектров пропускания в спектры поглощения с учетом прямозонной структуры ZnO [6] позволило определить ширину запрещенной зоны полученных нами пленок ZnO. Среднее значение ширины запрещенной зоны синтезированных пленок ZnO:Al не проявило зависимости от содержания Al и составило $(3,35 \pm 0,02)$ эB.

Электросопротивление пленок ZnO:Al более чувствительно к количеству примеси алюминия, чем их оптические свойства. В зависимости от количества алюминия в пленках ZnO удельное

сопротивление образцов возрастает по мере увеличения концентрации Al от $2 \cdot 10^{-3}$ Ом·см (1 % ат Al) до $6 \cdot 10^{-3}$ Ом·см (2 % ат Al) и далее до $1,8 \cdot 10^{-2}$ Ом·см (3 % ат Al) и почти до 0,36 Ом·см (5 % ат Al).



Рис. 2. Удельное сопротивление пленок ZnO:Al для образцов с концентрацией Al от 1 % ат (№ 9) до 5 % ат (№ 2). На врезке показано изменение удельного сопротивления пленок при изменении концентрации Al от 1 до 3 % ат

Таким образом при использовании технологии синтеза пленок ZnO:Al распылением на переменном токе в атмосфере аргона составных керамических мишеней наивысшей электропроводностью обладают пленки ZnO:Al, содержащие в своем составе 1 % ат алюминия.

Из наших результатов следует, что тонкие пленки ZnO:Al с содержанием Al $1 \div 2$ % ат прозрачны в видимом диапазоне света и обладают удельным сопротивлением ($2 \div 6$)· 10^{-3} Ом·см, позволяющим использовать их в различных оптоэлектронных устройствах в качестве прозрачных электропроводящих контактов [7].

Литература

1. Wager J.F. Transparent electronics science. 2003. – v. 300. – p. 1245-1246.

2. Shishiyanu S.T., Shishiyanu T.S., Lupan O.I. Sensing characteristics of tin doped ZnO thin-films as NO_2 gas sensors // Sens. Actuators B: Chemical. 2005. – v. 107. – p. 379-386.

3. Mandalapu L.J., Yang Z., Chu S., Liu J.L., Ultraviolet emission from Sb-doped p-type ZnO based heterojunction light-emitting diodes // Appl. Phys. Lett. 2008. – v. 92 (12):3. – Art. ID 122101.

4. Foo K.L., Kashif M., Hashim U., Liu W.W. Effect of different solvents on the structural and optical properties of zinc oxide thin films for optoelectronic application // Ceram Int. 2014. - v. 40. - p. 753-761.

5. Wang Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications // Journal of Physics: Condensed Matter. 2016. – V. 16, p. 829-858.

6. Liu Y., Li Y., Zeng H. ZnO-based transparent conductive thin films: doping, performance and processing // Jouirnal of Nanomaterials. 2013. – ID 196521, p. 1-8.

7. Farrag A.A.-G., Balboul M. Nano ZnO thin films synthesis by solgel spin coating method as a transparent layer for solar cell applications, J. Sol-Gel Sci. Technol. 2017. - v. 82. - p. 269-279.

Abstract. Thin films ZnO with Al impurity were synthezed by RF magnetron sputtering of ceramic composit target. The samples ZnO:Al content 1 \div 6 at Al. Influence of concentration Al impurity in ZnO films on optical and electrical properties of ZnO:Al films was investigated.

ОПТИЧЕСИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ГРАДИЕНТНО-АКТИВИРОВАННОГО НИОБАТА ЛИТИЯ

В.В. Галуцкий, М.Б. Куксенко, А.С. Крейзо, К.В. Судариков, Е.В. Строганова

Кубанский государственный университет, физико-технический факультет, Краснодар, Россия, 350040, ул. Ставропольская, 149, +7(928)423-12-35 stroganova@phys.kubsu.ru

В работе проведены исследования дефектной структуры градиентно-активированных кристаллов ниобата лития околостехиометрического состава R=0,97 в оптической области спектра, включая терагерцовый диапазон.

Как было показано ранее [1] в градиентно-активированных неравномерным кристаллах распределением примесных С центров вдоль оси роста кристалла (концентрационные профили) наблюдается зависимость изменения дефектной структуры от профилей примесных и/или оптических концентрационных центров, а следовательно, от состава кристаллической матрицы. Актуальность исследований связана с перспективой создания высокоэффективных фотонных устройств преобразования опорного излучения В ИК области спектра на основе градиентного PPLN [2].

Основными методами исследования дефектной структуры являются рентгенофазовый материалов кристаллических И рентгеноструктурный спектров анализ, исследование комбинационного рассеивания, исследование оптических спектров и спектров колебаний ОН-групп в ИК области [3-4]. В представленной работе проведен анализ применения методов оптической спектроскопии для исследования дефектной структуры градиентно-активированного кристалла ниобата лития околостехиометрического состава с R = 0.97. На рис. 1 (а, б) представлен результат оценки состава исследуемого образца методом ИК спектроскопии колебаний ОН-групп. На рисунке

представлен пример динамики изменения спектра поглощения ОН-групп в области частот 3480 см⁻¹ от состава кристаллов R = Li/(Li+Nb) (рис. 1 (а)), а на рис. 1 (б) представлен пример разложения спектра поглощения ОН-групп в ИК-области градиентно-активированного кристалла в произвольной продольной координате.



Рис. 1. Определение параметра оценки состава кристаллов ниобата лития R по ИК-спектроскопии ОН-групп: а) динамика изменения структуры спектров поглощения от состава кристаллов; б) разложение спектра поглощения ОН-групп градиентно-активированного кристалла в произвольной координате





Косвенная оценка состава кристаллического градиентноактивированного образца по параметру R представлена на рис. 2 Как видно из результатов, технология б). получения (a. градиентно-активированных кристаллов позволяет создавать высокой вероятностью условия с постоянства состава кристаллического образца ниобата лития вдоль продольной координаты кристалла. Однако изучение ИК спектров колебаний ОН-групп не позволяет сделать оценку динамики дефектной структуры градиентно-активированных образцов ниобата лития.

исследования дефектов Метол спектрам ПО комбинационного рассеивания не позволил идентифицировать особенности динамики изменения оптических центров координатах градиентно-активированного произвольных кристалла LiNbO₃:Mg, Cr. Измеренные спектры в области доминирования оптических центров Cr_{Li} оказались идентичны спектрам из области с доминирующими центрами Cr_{Nh}. отличаются по своей структуре, имея отличия, связанные с интенсивностью сигналов.

Как было показано в работе [1] оптические спектры продольной координаты поглощения, измеренные ВДОЛЬ эффективным способом определения являются кристалла динамики трансформации оптических центров Cr³⁺ в градиентнокристаллах LiNbO₃:Mg,Cr. Данный способ активированных для концентраций ионов Mg²⁺. применим только не характерной сменой доминирующих оптических центров Cr_{Li}, Сг_{Nb} (смена окраски кристалла), но и для концентрационного профиля Mg²⁺, в которых не проявляется изменений в окраске и Mg^{2+} смене доминирующих центров (концентрация ионов превышает значения 5,5 ат.%). На рис. 3 представлены кривые трансформации вкладов оптических центров Cr_{Nb} и Cr_{Li} в интегральный спектр поглощения ионов Cr³⁺.

представлены Ha рис. 4 результаты исследований коэффициентов поглощения преломления показателей И градиентно-активированных кристаллов ниобата лития в терагерцовом спектральном диапазоне [2]. На рис. 4 (а, б) коэффициентов изображены зависимости преломления OT концентрационного профиля примесных центров градиентно-

активированных кристаллов, образцов.



a,

Рис. 3. Трансформация вкладов оптический центров Cr_{Nb}, Cr_{Li} в интегральный спектр поглощения градиентно-активированных кристаллов LiNbO₃:Mg,Cr с различными к3онцентрационными профилями ионов Mg²⁺: а) изменение концентрации Mg²⁺ от 3 ат.% до 1 ат.%; б) изменение концентрации Mg²⁺ от 7 ат% до 3 ат.%



Рис. 4. Исследование показателя преломления градиентноактивированного кристалла LiNbO₃:Mg,Cr в терагерцовом диапазоне: а) сопоставление результатов с концентрационным профилем примесного иона Mg²⁺; б) экспериментальные спектры, измеренные в произвольных координатах кристалла

Проведенные исследования демонстрируют, что спектроскопия градиентно-активированных кристаллов ниобата лития с развитой изоморфной структурой в терагерцовом диапазоне спектра может являться методом исследования их

дефектной структуры и связывать состав исследуемых объектов с концентрационными профилями примесных центров.

Литература

1. Строганова, Е. В. Определение центрового состава градиентно-активированных кристаллов ниобата лития с примесью магния и хрома [Текст] / Е. В. Строганова [и др.] // Автометрия. – 2016. – Т. 52. – № 2. – С. 73–80.

2. http://www.researchgate.net/publication/226906820_Far_Infrared_ Properties_of_Electro-Optic_Crystals Measured by THz Time-Domain Spectroscopy/file/79e4150d83b702c7b6.pdf

3. Ю.С. Кузьминов. Ниобат и танталат лития - материалы для нелинейной оптики / Кузьминов Ю.С. – М.: Наука. – 1975. – 224 с.

4. Н.В. Сидоров. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинников В.Т. – М.: Наука. – 2003. – 250 с.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕРМАНИЯ В ТГЦ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

И.А. Каплунов¹, Г.И. Кропотов², В.Е. Рогалин^{1,3}, <u>В.Л. Евстигнеев³</u>, А.И. Колесников¹

¹Тверской государственный университет 170100, ул. Желябова, 33, Тверь, РФ;Карlunov.ia@tversu.ru, +74822322839 ² ООО«Тидекс», 194292, Санкт-Петербург, ул. Домостроительная, д. 16, grigorykropotov@tydexru ³ АО «Национальный центр лазерных систем и комплексов «Астрофизика» 125424, Волоколамское ш., 95, Москва, РФ; v-rogalin@mail.ru, +79166966282

Длинноволновую часть электромагнитного спектра (~3 мм - 30 мкм, 3 см⁻¹ - 300 см⁻¹) принято называть - терагерцовое (ТГц) излучение [1]. В настоящее время активно ведутся работы по накачке ТГц сред мощным излучением CO_2 лазера [2]. Сейчас в ТГц диапазоне используются кристаллический кварц, Si, сапфир, ряд полимеров, что недостаточно для развития этой области. В данной работе исследовались оптические свойства чистого и легированного Ge в ТГц диапазоне.

В ИК технике Ge применяется, в основном, для диапазона 8 – 14 мкм [3, 4]. В ТГц диапазоне интересны активные элементы акустооптических устройств Ge [5]. ИЗ Ge может быть применения многоспектральных использован лля В тепловизионных приборах ИК + ТГц диапазонов, а также в лазерах ТГц диапазона, накачиваемых СО₂ лазером.

Эксперименты проводились с помощью фурьеспектрометров в области 1.3 - 670 мкм Bruker Vertex 70 и Bruker IFS 66v/s. а в диапазоне 100 ± 1500 мкм - Tera K8 Menlo Systems.

Ge выращивался методом Чохральского в направлении <111>. Исследовали Ge, выращенный из нелегированного расплава, и Ge, легированный сурьмой (Sb) и галлием (Ga), для

изучения влияния проводимости на пропускание. Образцы диаметром 39 мм полировались с допусками N < 1, Δ N < 0,5.

Расчет коэффициента ослабления α проводился с учетом многократных отражений по известной формуле [6]

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{\alpha h}}{e^{2\alpha h} - R^2}$$

где Т и R - коэффициенты пропускания и отражения; h – толщина.

Спектральные зависимости Ge (Sb) с разным удельным электросопротивлением р приведены на рис. 1. На рис. 2 приведены коэффициенты ослабления наиболее характерных образцов Ge в диапазоне $\lambda = 60 - 1500$ мкм. Видно, что с ростом λ потери снижаются, достигая в максимуме, при ~ 220 мкм, в собственном Ge величины ~ 0.5 см⁻¹. Далее, наблюдается рост поглощения с увеличением λ. В ИК области Ge n - типа проводимости более имеет высокое пропускание, что малым сечением поглощения электронов определяется ПО сравнению с дырками (соотношение по разным источникам составляет ~ 16 - 100 раз [3]). Полученные результаты показали существенный рост поглощения легированного Ge в ТГц диапазоне, по сравнению с нелегированным (рис. 1, 2, $\rho = 47$ Ом.см). Рост концентрации примеси, как электронной, так и дырочной, приводит к возрастанию поглощения. Если в области 25 – 50 мкм влияние р на пропускание Ge (Sb), практически не заметно, то в области 120 – 220 мкм оно наблюдается воочию.

Сравнение пропускания Si и Ge в диапазоне $\lambda \ge 25$ мкм, показывает большие значения для Si (~ 55%) по сравнению с Ge. Это обусловлено различием в френелевском отражении (в ИК области показатель преломления Ge ~ 4.0, а для Si ~ 3.42). Предполагается, что основное поглощение в рассматриваемом происходит свободных носителях диапазоне на заряда (собственных, и примесных). В чистом Si и Ge концентрации существенно различаются (собственный Ge: 47 Ом·см; E = 0.67 эВ; n = $2.5 \cdot 10^{13}$ см⁻³. Собственный Si: 2 кОм·см; E = 1.12 эВ; $n = 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$). Поэтому, поглощение в ТГц области в Ge должно быть заметно выше, чем в Si. Если сопоставить результаты по Ge (рис. 2, в области $\lambda \sim 160$ - 220 мкм) и данные по Si [7], то они

свидетельствуют, что коэффициент ослабления примерно совпадает, и равен ~ 0.5 см⁻¹.



Рис. 1. Оптическое пропускание монокристаллического Ge, легированного сурьмой.

1 – нелегированный Ge (толщина 1 мм); 2 – нелегированный Ge; 3 – 46 Ом·см; 4 – 20 Ом·см; 5 – 5 Ом·см; 6 – 2.7 Ом·см (спектры 2 – 6 получены на образцах h =10 мм)



Рис. 2. Коэффициент ослабления Ge: 1 – нелегированный; легированный (Sb): 2 – 46 Ом·см; 3 – 20 Ом·см; 4 – 5 Ом·см; 5 – 2.7 Ом·см

Полученные результаты свидетельствуют, что сечение поглощения свободных носителей заряда в Si и Ge заметно различается, что может быть вызвано различием во взаимодействии носителей заряда с фононами. В отличие от ИК диапазона, в котором минимальное поглощение ~ 0.02 см⁻¹ ($\lambda = 10.6$ мкм), наблюдается в кристаллах n типа проводимости

 $5 - 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, в ТГц области минимальные потери ~ 0.5 см⁻¹ наблюдаются в собственных кристаллах. В области 160 - 220 мкм коэффициент ослабления Ge ~ 0.5 см⁻¹, что сопоставимо с Si. Френелевские потери на отражение могут быть, в значительной степени, скомпенсированы путём создания на поверхности рельефных структур периодических высокой степенью С регулярности и периодом меньше длины волны излучения. Следовательно, собственного оптические изделия ИЗ монокристаллического Ge могут быть использованы в ТГц диапазоне (в области ~ 120 – 300 мкм).

Литература

1. Weber, Marvin J. Ph.D. "Gas Lasers" Handbook of Lasers Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.

2. S.Ya. Tochitsky, J.E. Ralph, C. Sung, C. Joshi Generation of megawatt-power terahertz pulses by noncollinear difference-frequency mixing in GaAs // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 26101 (1-3).

3. Ровинский Р.Е., Рогалин В.Е., Шершель В.А. «Оптические свойства и области применения полупроводниковых монокристаллов германия» Изв. АН СССР (сер. Физ.). 1983. Т. 47. № 2. С. 406-409.

4. Claeys L., Simoen E. Germanium–based technologies: from materials to devices. Berlin: Elsevier. 2007. P. 449.

5. Kaplunov I.A., Nikitin P.A., Voloshinov V.B., Kolesnikov A.I., Knyazev B.A. Infrared and terahertz transmission properties of germanium single crystals // IOP Publishing Journal of Physics: Conference Series. 2016. V. 37. P. 012021.

6. Курик М.В. Точность определения коэффициентов поглощения и отражения веществ // ЖПС. 1966. Т. 4. № 3. С. 275 - 278.

7. **THz Materials** [электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.tydexoptics.com/ru/products/thz_optics/thz_materials/

Abstract. The transmission of the intrinsic and doped with antimony and gallium germanium in the terahertz region is experimentally studied. It is shown that the intrinsic germanium in the 160 - 300 μ m region has losses at the level of ~ 0.5 cm⁻¹, which is comparable with silicon.

СПЕКТРОСКОПИЯ ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Zn_xCd_{1-x}S И ТЕНОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТА ЕВРОПИЯ

<u>М.С. Смирнов</u>, О.В. Овчинников, А.И. Звягин, Т.С. Кондратенко, А.С. Перепелица, И.Г. Гревцева, Л.Ю. Леонова

Воронежский государственный университет, Россия, 394018 г. Воронеж, Университетская пл., 1., 473-2208-780, Smirnov_M_S@mail.ru

(P33)Легированные редкоземельными элементами полупроводниковые кристаллы диэлектрики находят И разнообразные применения В производстве твердотельных усилителей, лазеров, волоконных биометок, солнечных Значительный элементов, Т.Д. интерес И представляют легированные РЗЭ ионами нанокристаллы или квантовые точки (КТ), чьи собственные оптические свойства обладают размерной зависимостью. Особое место среди РЗЭ занимают ионы европия Eu³⁺, поскольку они интенсивно люминесцируют в красной области спектра (вблизи 615 нм), и имеют магнитный отклик. К настоящему времени существует большое количество методик легирования полупроводниковых кристаллов и диэлектриков РЗЭ. Большинство из них включает в себя стадию отжига при Альтернативой температурах 400°C. является метод >присутствии коллоидного синтеза В серусодержащих пассиваторов, однако применение такого подхода не позволяет добиться высокого квантового выхода внутрицентровой люминесценции.

В данной работе представляются спектроскопические исследования гибридных наноструктур, состоящих из коллоидных КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S, пассивированных тиогликолевой кислотой (TGA), и легированных ионами европия.

Коллоидные КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$, стабилизированные тиогликолевой кислотой (TGA), синтезированы по разработанной ранее методике. Для синтеза $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA$ использовали раствор прекурсора Cd^{2+}/TGA и Zn^{2+}/TGA в эквимолярном

соотношении, полученный смешиванием $CdBr_2$, $ZnBr_2$ и TGA с последующим повышением pH до 7. В приготовленный раствор $Cd^{2+}(Zn^{2+})/TGA$ быстро вливали 50 мл водного раствора Na_2S . После в реакционную смесь вводили раствор дикетоната европия, приготовленный из хлорида европия и 4,4,4-трифтор-1-(тиофен-2-ил)бутан-1,3-диона (теноилтрифторацетона или TTA).

На рис. 1 представлены спектры люминесценции КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$, а также их смесей с Eu^{3+}/TTA . Максимум полосы люминесценции КТ $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ расположен в области 520 нм. Свечение осуществляется с участием ловушек. В спектре люминесценции Eu^{3+}/TTA присутствует несколько узких пиков: при 592 нм обусловлен переходами между термами ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, 615 нм, 653 нм и 702 нм - ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$.



Рис. 1. Спектры люминесценции гибридных наноструктур Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA+Eu³⁺:TTA. На врезке кинетика затухания люминесценции в максимуме полосы свечения Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA и Eu³⁺:TTA

При легировании КΤ наблюдали ионами европия значительные изменения в спектре люминесценции (рис.1) и кинетике затухания люминесценции (рис. 1, Inset): - при росте концентрации КТ интенсивность люминесценции Eu³⁺ сначала растёт в 5 раз, достигая максимума, а затем падает; - растёт КT, значительно быстрее, полосе интенсивность В относительного роста концентрации КТ; - при концентрации КТ около 23 % замедляется затухание люминесценции Eu³⁺ (615 нм);

- растёт интенсивность свечения Eu³⁺ в начальной точке затухания его люминесценции, измеряемая при постоянных условиях; - для КТ при повышении концентрации Eu³⁺:TTA монотонно ускоряется затухание люминесценции КТ.

Таким образом, для всех образцов смесей КТ Zn_{0.5}Cd_{0.5}S и Eu³⁺:TTA наблюдается значительное взаимодействие между компонентами. При 23 % содержании КТ в растворе, все комплексы Eu³⁺:TTA и КТ находятся во взаимодействии. Увеличение времени жизни люминесценции Eu³⁺ при добавлении КТ указывает на изменение ближайшего окружения Eu^{3+} . Вероятны два типа подобных ассоциатов: і - заменяется часть молекул ТТА на молекулы TGA и образуется карбоксилатный комплекс. При этом ион Eu³⁺ присоединяется к карбоксильной группе TGA, адсорбированной на поверхности КТ. Строение представить такого комплекса можно В виде $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/TGA/Eu³⁺$. Ассоциат іі Eu³ адсорбируется на КТ приповерхностный слой встраивается $Zn_0 5Cd_0 5S$ и В KT. ядро/оболочка КТ Формируется типа структура $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S:Eu^{3+}$:TTA(TGA), пассивированная как молекулами TGA, так и молекулами TTA.



Рис. 2. ИК спектры поглощения и структуры исследуемых образцов

Установление особенностей строения комплексов Eu³⁺:TTA осуществляли с КТ $Zn_0 SCd_0 S$ использованием ИК И спектроскопии. На рис. 2 представлены спектры ИК поглощения формы TTA, Eu^{3+} :TTA, KT $Zn_0 {}_5Cd_0 {}_5S/TGA$ енольной И гибридной наноструктуры. Интерпретацию ИК спектров будем проводить с учётом предложенных двух типов гибридных структур. Внимание уделим полосам поглощения карбоксильной группой TGA и карбонильной группой ТТА. В спектрах ИК поглощение ТТА в области 1710–1480 см⁻¹ наблюдали основные частоты, соответствующие характеристические валентным колебаниям С=О групп и кратных С=С связей дикетонного твёрдом фрагмента). TTA состоянии В находится преимущественно в енольной форме, и полосы с частотами 1640 и 1590 см⁻¹ обусловлены колебаниями С=С-С=О. Частоты 1414 и 1361 см⁻¹ - валентным колебаниям С-О и С-С=С-О. При присоединении иона Eu³⁺ к молекулам ТТА валентные колебания С=О и С=С групп дикетононного фрагмента сдвигаются в длинноволновую сторону к 1604, 1540 и 1509 см⁻¹.

В ИК спектре поглощения КТ, пассивированных TGA, наблюдали несколько интенсивных полос поглощения. Полосы при 1552 и 1390 см⁻¹ соответствуют антисимметричным и колебаниям СОО- группы. При симметричным сборке наноструктур в ИК спектре поглощения присутствуют полосы, которые можно отнести к молекулам TGA и Eu³⁺:TTA. При этом cm^{-1} 1397 соответствуют 1568 полосы c частотами и антисимметричным и симметричным колебаниям СОО⁻ группы. Слабый высокочастотный сдвиг указывает на незначительное изменение взаимодействия их с окружением. Частоты полос поглощения Eu³⁺:TTA (1604 см⁻¹, 1540 см⁻¹, 1303 см⁻¹, 1247 см⁻¹, 1230 см⁻¹, 1189 см⁻¹, 1140 см⁻¹) оказываются также незначительно сдвинуты. Это указывает на сохранение строения компонентов при сборке гибридной наноструктуры. Отметим, что, несмотря на обнаруженный коротковолновый сдвиг двух полос поглощения для СОО⁻ группы от 1552 к 1568 см⁻¹ и от 1390 к 1397 см⁻¹ заряд этой группировки не скомпенсирован ионами Eu³⁺. В противном случае в спектре появилась бы одна полоса поглощения, соответствующая С=О в области 1670 см-1. Таким образом, предпочтительным строением гибридной наиболее

наноструктуры является Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S:Eu³⁺:TTA(TGA). Это - случай, когда Eu³⁺:TTA адсорбирован ионом европия на поверхности КТ. Эта структура покрыта как молекулами TGA, так и молекулами TTA.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 17-02-00748а).

Abstract. In this paper colloidal quantum dots $Zn_{0.5}Cd_{0.5}S$ capped with thioglycolic acid and doped with europium ions, by absorption, stationary and time-resolved luminescence, FTIR spectroscopy are stadied. A method of doping based on the introduction into the solution of growing quantum dots of europium tetrafluoroacetonate is proposed. It is found that during the formation of mixtures, quenching of the trap state luminescence of QDs takes place, and the luminescence lifetime is decreases. On the contrary, for europium ions luminescence (615 nm) was observed to rise up and increase the lifetime of luminescence. Using the FTIR spectroscopy method, it has been established that europium ions are mainly incorporated into the QDs interface.

СВОЙСТВА ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ВЫРАЩЕННЫХ НА ПОДЛОЖКАХ (III)Sb

А.С. Пащенко, Л.С. Лунин

Южный научный центр Российской академии наук, Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Чехова 41 as.pashchenko@gmail.com

Интерес к гетероструктурам на основе многокомпонентных твердых растворов, выращенных на основе антимонида галлия, объясняется их перспективностью с точки зрения создания приборов оптоэлектронных для спектрального диапазона 0.8-5 мкм. Использование в гетероструктурах изовалентных компонентов (Sb, Bi), активно влияющих на зонную структуру эпитаксиальных слоев в сочетании с различными подложками, управлении открывает широкие возможности В спектром люминесценции, совершенством. Однако И структурным получение таких гетероструктур сопряжено с рядом трудностей: наличие обширных областей несмешиваемости; высокая химическая активность поверхности таких эпитаксиальных слоев, деградации; наличие областей приводящая К дефектность. составов; нестехиометрических повышенная В молекулярно-лучевой эпитаксии И эпитаксии методах ИЗ металлорганических соединений существуют трудности получения составов с Ві более 5 ат. %. Они связаны с тем, что в силу особенности кинетических процессов при выращивании из атомарных потоков для получения слоев с высоким содержанием висмута требуется создать в камере высокое пересыщение его парами. Это неизбежно влечет К уменьшению летучей компоненты As в ростовой камере, что приводит к образованию капель Ві или Ga/Ві на поверхности роста. В этой связи проблемой актуальной является разработка методов выращивания многокомпонентных висмутсодержащих эпитаксиальных слоев для приборно-ориентированных структур. Одним из доступных методов получения тонких пленок на основе многокомпонентных твердых растворов продолжает оставаться синтез.

Целью данной работы является изучение влияния висмута на структурные и оптические свойства многокомпонентных тонких пленок, выращенных из жидкой фазы в поле температурного градиента на подложках (III)Sb.

Расчет навесок проводился по методике [1], с учетом Выращивание элементарных компонентов. молярных масс эпитаксиальных слоев AlInGaBiSb и GaInSbAsP проводилось на монокристаллические пластины GaSb. Пленки GaInBiAsSb и выращивались на подложках InSb. Исследование InBiAsSb кристаллического совершенства и состава тонких пленок осуществлялось методами рентгеновской дифракции и оже-Возбуждение фотолюминесценция спектроскопии. осуществлялось инжекционным лазером с длиной волны 402 нм и мощностью излучения 8.5 мВт в спектральном диапазоне 950—1500 нм при температуре 300 и 77 К.

Результаты оже-анализа тонкопленочных гетероструктур $Al_x In_y Ga_{1-x-y} Bi_z Sb_{1-z}/GaSb$ показали, что на поверхности эпитаксиальных пленок $Al_x In_y Ga_{1-x-y} Bi_z Sb_{1-z}$ присутствуют все компоненты. До глубины 600 нм наблюдается быстрое убывание концентрации Al и медленное снижение Sb. Концентрация остальных компонентов In, Ga и Bi постепенно увеличивается. Это связанно с зависимостью коэффициентов распределения компонентов от их содержания в жидкой зоне.

условия Выявлены оптимальные роста высоким С структурным совершенством эпитаксиальных пленок AlInGaBiSb на GaSb (рис. 1): 10≤G≤30 К/см, 60≤l≤100 мкм, и температурный интервал 773 ≤ *T* ≤ 873 К, концентрация висмута 0.3–0.4 мол. доли. Показано, что висмут, замещая в антимониде галлия Sb в вероятность Sb. уменьшает подрешетке образования антиструктурных дефектов V_{Ga}Ga_{Sb} и снижает отклонение состава твердого раствора AlInGaBiSb от стехиометрического. Монотонное смещение основного пика фотолюминесценции варизонных структур AllnGaBiSb/GaSb в область малых энергий при увеличении содержания Ві в эпитаксиальных слоях обусловлено уменьшением ширины запрещенной зоны пленок (рис. AlInGaBiSb Экспериментальные 2). исследования структурного совершенства гетероструктур GaInSbAsPBi/GaSb (рис. 3) показали, что полуширина КДО и полос спектров фотолюминесценции (рис. 4) гетероструктур GaInSbAsPBi/GaSb увеличивается с ростом содержания висмута.







Рис. 2. Спектры фотолюминесценции эпитаксиальных слоев Al_xIn_yGa_{1-x-y}Bi_zSb_{1-z} (77 K) при концентрации висмута z: 1 — 0.0; 2 — 0.1; 3 — 0.2; 4 — 0.4 м. дол

На рис. 5 приведены результаты измерений полуширины линии качания дифракционного отражения для гетероструктур InBi_vAs_zSb_{1-v-z}/InSb, Ga_xIn_{1-x}Bi_vAs_zSb_{1-v-z}/InSb, $InBi_xSb_{1-x}/InSb_{1-x}$ выращенных при различных значениях градиента температуры G. Видно, что с увеличением G совершенство эпитаксиальных слоев достигает значительных ухудшается И величин уже при Это обусловлено тем, *G*=30 К/см. ЧТО при G ≥ 30 К/см нарушается стабильность фронта кристаллизации, вследствие чего возникают отклонения от стехиометрического состава из-за несоответствия скоростей кристаллизации и растворения на границах жидкой зоны.





Рис. 3. Зависимости ширины линий качания на половине высоты для гетероструктуры GaInSbAsPBi/GaSb от градиента температуры: $1 - x_{Bi} =$ 0,02 мол. дол., $2 - x_{Bi} = 0,2$ мол. дол. и толщины жидкой зоны: $3 - x_{Bi} = 0,01$ мол. дол.,

4 – x_{Bi} = 0,35 мол. дол.





Рис. 5. Зависимости ширины линий качания $B_{\rm H/2}$ для гетероструктур от градиента температуры: $1-I~nBi_xSb_{1-x}/InSb;~2-I~nBi_yAs_zSb_{1-y-z}/InSb;~3-G~a_xIn_{1-x}Bi_yAs_zSb_{1-y-z}/InSb$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 16-38-60127 мол_а_дк и 17-08-01206.

Литература 1. Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Аскарян Т.А. // Неорг. Мат. 1989. Т. 25. №. 11. С. 1778-1786. **Abstract.** The results of growing multicomponent thin films of GaInSbAsPBi, AlInGaBiSb, and GaInBiAsSb on InSb and GaSb substrates from a bismuth-containing liquid zone in a temperature gradient field are discussed. Structural and luminescent properties of grown heterostructures are investigated. It is shown that the introduction of Bi is more than 3 at. % in the solid solution of GaInSbAsP decreases the width of the forbidden band and increases the mismatch between the parameters of the crystal lattices of the layer and the substrate. It is shown that the substitution of antimony bismuth in GaSb reduces the deviation of the composition of the AlInGaBiSb film from the stoichiometric. The width of the photoluminescence peak with increasing Bi content decreases.

ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДНОГО ОКРУЖЕНИЯ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ КОМПЛЕКСОВ Eu(III)

В.М. Коршунов^{1,2}, И.В. Тайдаков¹, С.А. Амброзевич¹

¹ Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

² Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия E-mail: vladkorshunov@bk.ru

Одним из перспективных классов химических веществ, обладающих обладающих высоким квантовым выходом люминесценции и узкополосным спектром излучения, являются комплексы редкоземельных металлоорганические ИОНОВ С лигандами на основе β-дикетонатов. Квантовый выход люминесценции таких комплексов определяется эффективностью передачи энергии электронного возбуждения с лигандов на центральный редкоземельный ион [1]. Ограничение определяется квантового выхода наличием механизмов безызлучательной релаксации электронного возбуждения В лиганде засчет испускания фононов. В частности, замещение С-Н групп на С-F приводит к уменьшению энергии колебаний и, следовательно к уменьшению вероятности безызлучательной релаксации поскольку потребует испускания большего числа фононов [2].

В настоящей работе были исследованы влияние количества замещенных фтором атомов водорода цепи основного лиганда, а также воздейсвтие дополнительного лиганда C₂₄H₁₆N₂ (Bphen) на люминесцентные свойства координационных соединений иона Увеличение степени фторзамещения Eu (III). приводит К увеличению коэффициента экстинкции комплексов, при этом структура спектра оптического поглощения остается неизменной. Обнаружено, что при связывании лигандов с ионом Eu(III) эффективность сенсибилизации составляет порядка 99%. С помощью измерений интенсивности магнитного дипольного

перехода и прямых измерений внешней квантовой эффективности были определены значения внутреннего и внешнего квантового выхода для гомологического ряда комплексов (4 образца) с увеличивающейся степенью фторированности цепи основного лиганда. Значения внешнего квантового выхода при этом возрастали от 27 до 56 %. Эти значения оказались выше по сравнению с другими комплексами, известными в литературе [3].



Рис. 1. Спектры оптического поглощения растворов комплексов, дополнительного лиганда L₂ и растворителя (6)



Рис. 2. Спектр фотолюминесценции основного лиганда (2), дополнительного лиганда (1) и комплекса (3)

Синтетическая часть работы поддержана грантом РНФ №17-72-20088. Спектроскопические исследования были проведены при поддержке грантов РФФИ № 18-02-00653 и № 16-02-00594.

Литература

1. Weissman S. I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. / S. I. Weissman // J.Chem. Phys. - 1942-V.10 No4. - 214-218 p

2. A. Beeby, I. Clarkson, R. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, 18A. de Sousa, J. Williams, M. Woods, J. Chem. Soc., Perkin Trans 2 (2) (1999) 493.

3. E. A. Varaksina and A. G. Vitukhnovsky and N. P. Datskevich and I. V. Taidakov and S. A. Ambrozevich. Experimental Determination of Energy Transfer in Eu(III) Complexes Based on Pyrazole-Substituted 1, 3-Diketones, Journal of Russian Laser Research, 36 (6) (2015) 602-607.
ФОТОЛЮМИНОФОР НА ОСНОВЕ ОРТОСИЛИКАТОВ ЩЗМ С *Еи*⁺² ДЛЯ КОНВЕРСИИ ИЗЛУЧЕНИЯ СИД

В.А. Большухин, В.Н. Личманова, Н.П. Сощин

ООО НПК "Люминофор" 141190, г.Фрязино Моск. обл. т/ф (495)7658061, inpec@mail.ru

Успехи в технологии гетероструктр InGaN и освоение в мире их серийного производства выдвинули новые актуальные задачи эффективной трансформации сине-фиолетового излучения из диапазона 380-460 нм в другие диапазоны излучений, используемые в быту, технике и науке. Важна, в частности, преобразования (конверсии) задача В диапазоны, соответствующие основным природным цветам RGB, комбинации которых затем позволят получать полноцветные изображения.

В этой работе предлагается для увеличения световой эффективности нитридных светодиодных излучателей и получения насыщенного зеленого цвета (G) использовать люминесцентный конвертер, выполненный на основе силикатов Ba, Sr, Ca, Mg, активированных Eu⁺².

Активация кристаллических матриц двухзарядным ионом европия весьма целесообразна и часто позволяет достичь положительного результата.

На рис. 1 приведена типовая схема энергетических уровней [1,2] ответственных за излучение в видимом диапазоне. Для Eu⁺² , в отличие от Eu⁺³, излучательные переходы 5d-4f являются и могут обеспечить высокую квантовую разрешенными эффективность ФЛ, а подверженность возбужденного состояния 4f65d Eu⁺² сильному влиянию внутреннего кристаллического поля матрицы Е позволяет использовать это свойство для управления спектрами излучения ФЛ. Такая активация В принципе может обеспечивать получение любых оттенков свечения от синего до красного подбором кристаллической матрицы и окружения центра.



Рис. 1. Схемы типовых энергетических уровней для излучательных центров Eu⁺² и Eu⁺³

силикатные фотолюминофоры (Фл) Были синтезированы излучения тройной системе $(Ba-Sr-Mg)_8Si_4O_{16}$ В зеленого бредигита. Составы специально орторомбической структуры Eu^{+2} . выбраны активировались ионами Были наиболее интересные эффективные И образцы, как характерные представители групп.

533	$Sr_{0,9}Ba_{0,97}Mg_{0,07}Eu_{0,05}Dy_{0,01}S_iO_{3,9}Cl_{0,2}$
536	$Sr_{0,7}Ba_{1,185}Mg_{0,07}Eu_{0,04}Pr_{0,005}SiO_{3,9}Cl_{0,2}$
547	$Sr_{0,91} Ba_{0,91} Mg_{0,12} Eu_{0,06} Si O_{3,9} Cl_{0,2}$
570	$Sr_{0,91} Ba_{0,91} Mg_{0,12} Eu_{0,06} Si O_{3,9} Cl_{0,2}$
632	$Sr_{0,92}Ba_{0,92}Mg_{0,1}Eu_{0,06}Y_{0,004}Si O_{3,906}Cl_{0,2}$

Синтез проводился в две стадии: на воздухе при T = 1250C, продолжительностью от 2-х до 4-х часов, а затем в формир-газе (смеси водорода с азотом) при T = 1200C в течение 1-1,5 часов.

Контроль и тестирование образцов проводились при возбуждении люминесценции излучением светодиодных чипов с длиной волны 400-470 нм, а также при возбуждении пучком

электронов 5-10 кэВ. Все образцы хорошо люминесцируют в зеленой области спектра. Спектры возбуждения (длинноволновый край) синтезированных образцов приведены на рис. 2.



Рис. 2. Спектральные кривые возбуждения синтезированных образцов люминофоров

Область возбуждения зеленой люминесценции ортосиликатных составов расположена в диапазоне 370-470 нм. Спектр возбуждения имеет явно выраженный максимум 440-460 нм, что удобно при совместной работе в комплекте с нитридными чипами, имеющими тот же рабочий (коммерческий) диапазон излучений.

В зависимости от состава образцов вид спектральной кривой может незначительно изменяться. Это зависит от ближайшего Eu^{+2} Увеличивая окружения люминесценции центра концентрацию европия можно усилить люминесценцию В области длинноволнового возбуждения. Подбор дополнительных к активатору микродобавок (Y, Cl) позволяет смещать максимум чувствительности люминофора длинноволновую область. В Таким образом был получен образец 632 с эффективностью несколько превышающей эффективность реферируемого образца IN54. Из рис. 2 видно, что эффективность возбуждения свечения на длинах волн свыше 470 нм резко уменьшается для всех образцов.

255



Рис. 3. Спектры излучения синтезированных образцов при электронном возбуждении

излучения образцов регистрировался Спектр при электронном возбуждении. Методически это более точно, так отсутствуют помехи связанные с высокой как фоточувствительностью образцов. Максимум спектральной плотности излучения образцов рис. 3, как и рассчитывалось, приходится на диапазон 525-535 нм. Полуширины спектров излучения составляют 69-75 нм. Такой вид спектра излучения является интересным для создания светодиодов белого цвета с высокой цветопередачей.

При замещении иона Ba⁺² на катионы с меньшим радиусом Sr⁺² или Ca⁺² происходит длинноволновый сдвиг спектра излучения от λ =505нм до λ =580нм, что обусловлено усилением воздействия кристаллического поля на Eu⁺².

Дополнительное легирование составов Mg приводит к повышению эффективности зеленой люминесценции (рис. 4).

Рабочие температуры $\Phi \Pi$ ограничены температурным тушением, наблюдаемым при T более 350К. Тушению способствует наличие существенного сдвига конфигурационных кривых основного и возбужденного состояния центра Eu⁺². Сам процесс тушения в упрощенной модели может быть описан через энергию активации тушения E_T и больцмановский фактор.

Из уравнений следует, что относительная эффективность люминесцентного преобразования у может быть представлена в виде:

$$\gamma = (I + A \exp(-\frac{E_T}{kT}))^{-1}$$
(1),

где А - коэффициент тушения.



Рис. 4. Влияние соактиватора Мд на эффективность ФЛ

Формула позволяет в первом приближении описать тушение люминофоров силикатного состава. Основными физическими параметрами, определяющими процесс тушения, являются A и E_T . Последний параметр на практике мало изменяется при вариации условий синтеза, в отличии от параметра A.

Экспериментальные данные по тушению приведены на рис. 5. При нагревании эффективность преобразования люминофоров имеет тенденцию к уменьшению. Частичная замена катионов Ва на Sr, повышающая интенсивность свечения люминофора, приводит однако к уменьшению его термостабильности.

Расчет тушения по формуле (1) позволил определить энергию активации тушения $ET = 0.04 \ B$, $A = 5.10^3 - 2.10^4$.

На основании проведенных исследований разработан ортосиликатный Φ_{π} с насыщенным зелёным цветом свечения X=0.27 Y=0.60 и максимальным квантовым выходом до 85%. В опытном производстве люминофор выпускается под маркой Φ_{π} 3-8.

Использование ФЛЗ-8 в люминесцентных конвертерах СИД обеспечивает при возбуждении с λ =460нм эффективность свечение более 80 люмен/Ватт, это позволяет изготавливать эффективные излучатели с насыщенным зеленым цветом свечения.



Рис. 5. Зависимость относительной эффективности преобразования люминофора (Sr_yBa_{1.89-y}Mg_{0.08}Eu_{0.03})SiO₄. от температуры при различной мольной концентрации *у* катиона Sr (0, 0,4, 0,8, 1,2)

Литература

1. N.Yamashita "Coexistence of the Eu^{2+} and Eu^{3+} Centers in the CaO:Eu Powder Posphors" J. Electrochem. Soc. v.140, No. 3 March 1993.

2. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. Москва, ГИТТЛ, 1953

Abstract. The luminescent properties of orthosilicates Ba, Sr, Mg, activated Eu^{+2} are investigated. A phosphor with a saturated green color of luminescence and a quantum yield of up to 85% was synthesized. The region of effective excitation of 420-460 nm corresponds well to the emission of nitride LEDs. The possibility of controlling the parameters of the phosphor during its synthesis is shown.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ АППРОКСИМАЦИИ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ Cr:Mg₂SiO₄

К.А. Субботин, В.В. Санина

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова д. 38, тел. 7(916)295-8440 soubbot1970@gmail.com Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева

Впервые разработана математическая модель для аппроксимации экспериментальных поляризованных спектров оптического поглощения лазерных монокристаллов Cr:Mg₂SiO₄ в диапазоне 300 – 2000 нм. В рамках аппроксимации спектры разлагаются на 24 элементарные гауссианы, что позволяет разделять вклады различных оптических центров в общее поглощение и получать корректные значения коэффициентов поглощения характерных спектральных полос ионов хрома различных валентных состояний в данных кристаллах, и по этим значениям рассчитывать фактические концентрации этих ионов в образцах.

Фемтосекундные и перестраиваемые твердотельные лазеры на кристаллах хром-форстерита $Cr^{4+}:Mg_2SiO_4$ (Cr-Fo) имеют широкие потенциальные возможности применений в различных областях. Однако применение этих лазеров сдерживается рядом недостатков. Один из них - невысокие концентрации ионов Cr^{4+} , достижимые при выращивании кристаллов из расплава в слабоокислительной атмосфере, а также наличие в кристаллах других валентных форм хрома, в первую очередь, ионов Cr^{2+} и $Cr^{3+}[1]$.

На протяжении последних 30 лет испытываются различные технологические приемы, направленные на устранение этих недостатков. Среди них: выращивание кристаллов в сильноокислительных атмосферах [1-3]; введение в состав Cr-Fo дополнительных, гетеровалентных примесей [2-7];

259

окислительный отжиг образцов [1, 8-10]; выращивание кристаллов из нестехиометрических (кремний-дефицитных) расплавов [11]; ионизирующее облучение кристаллов [12-14] и т.д.

Во всех этих работах о содержании разновалентных форм хрома в образцах судили по спектрам оптического поглощения в видимой и ближней ИК области. При этом в расчет принимались величины пиковых коэффициентов поглощения нескольких характерных полос. Однако почти все спектральные переходы в валентности хрома любой являются электронноионах колебательными, и соответствующие полосы поглощения сильно уширены. При этом и Cr^{4+} , и Cr^{3+} , и Cr^{2+} имеют в диапазоне 300-2000 нм не менее двух сильных полос поглощения каждый. Ясно, что при таких условиях полосы разновалентных форм хрома сильно перекрываются друг с другом. Это делает практически невозможным корректное определение интенсивностей отдельно взятых характерных полос поглощения без их разделения на элементарные гауссианы.

Нами впервые была разработана математическая модель для такого разделения. Модель представляет собой сумму из 24 элементарных гауссиан:

 $k(v) = k_0 + \sum_{i=1}^{24} A_i * \exp(-0.5((v - v_i^c) / \omega_i)^2),$

где k(v) – коэффициент поглощения, v - волновое число, A_i – амплитуда *i*-той гауссианы, \mathcal{V}_i – положение максимума *i*-той гауссианы, ω_i – полуширина *i*-той гауссианы. Разработка модели состояла в оптимизации значений всех 24 пар ($V_i^c + \omega_i$). Кроме соотношения между интенсивностями τογο, разных элементарных полос одного и того же оптического центра должны быть неизменными от образца к образцу. Поэтому второй задачей являлась оптимизация указанных соотношений для каждой из валентных форм хрома в Cr-Fo, с тем, чтобы соотношения обеспечивали полученные качественную аппроксимацию спектров, а также соответствовали здравому смыслу и литературным данным.

Применение разработанной модели состоит в подборе методом МНК оптимальных амплитуд A_i для каждой из 24-х гауссиан (с учетом требуемых соотношений между отдельными

260

группами этих гауссиан) с тем, чтобы сумма полученных гауссиан была максимально близка к экспериментальному спектру исследуемого образца. Использование разработанной модели показало свою эффективность в работе [10]. Ниже приведены некоторые соображения и литературные данные, на которые мы опирались при разработке данной модели.

Ион Cr^{4+} локализуется в форстерите в тетраэдрических позициях. Согласно диаграмме Танабе-Сугано для этого иона [15], основным состоянием здесь является синглет ${}^{3}A_{2}$, а ключевыми возбужденными состояниями – триплеты ${}^{3}T_{2}$ и ${}^{3}T_{1}({}^{3}F)$. Согласно литературным данным [15, 16], вероятность перехода на второй из них на порядок выше, чем на первый.

Еще один высокоспиновый триплет ${}^{3}T_{1}({}^{3}P)$, имеет энергию, существенно превышающую 30000 см⁻¹, и переход на этот уровень не входит в рассматриваемый нами диапазон от 300 до 2000 нм. Остальные возбужденные состояния (${}^{1}E$, ${}^{1}A_{2}$, ${}^{1}T_{2}$, ${}^{1}T_{1}$ и т.д.) являются низкоспиновыми, и переходы на них запрещены по спину, крайне малоинтенсивны и могут быть проигнорированы.

Сильная искаженность кремний-кислородных тетраэдров, в Cr⁴⁺, локализуется ион приводит К полному которых орбитальному расщеплению триплетов ${}^{3}T_{2}$ и ${}^{3}T_{1}$ на отдельные синглетные компоненты, и каждая из полос поглощения $^{3}A_{2} \rightarrow ^{3}T_{1}(^{3}F)$ $^{3}A_{2} \rightarrow ^{3}T_{2}$ переходов И расщеплена на три компоненты. Каждая них разрешена в своей поляризации, а в двух остальных запрещена [16]. Более того, в случае Cr-Fo неплохо разрешаются даже спин-орбитальные компоненты полос Cr⁴⁺. дополнительно расщепляющие поглощения каждую орбитальную компоненту еще на три составляющие [16]. Таким образом, для полного описания разрешенных по спину полос поглощения ионов Cr⁴⁺ в Cr-Fo теоретически необходимо по 2*3*3 = 18 гауссиан. Однако, на практике оказалось, что в силу малой вероятности перехода ${}^{3}A_{2} \rightarrow {}^{3}T_{2}$, относительно лля качественной аппроксимации полос поглощения этого перехода Оптимизированная гауссиан. вполне достаточно пяти гауссиан, описывающих полуширина всех для полосы поглощения иона Cr⁴⁺ в кристалле Cr-Fo составляет 650 см⁻¹.

Ион Cr^{2^+} входит в октаэдрические позиции кристалла Cr-Fo. Согласно диаграмме Танабе-Сугано для этого иона [15] основным состоянием является дублет ⁵E, а ключевым возбужденным – триплет ⁵T₂. Именно переход ⁵E \rightarrow ⁵T₂ и отвечает наиболее интенсивной полосе поглощения ионов Cr^{2^+} в кристаллах Cr-Fo ($\lambda_{max} \sim 11,8$ тыс. см⁻¹ [1]). Еще одна полоса поглощения с $\lambda_{max} \sim 5,4$ тыс. см⁻¹ [1], связана с переходом между компонентами Ян-Теллеровского расщепления дублета ⁵E [15]. Как показала практика, для качественной аппроксимации каждой из этих полос поглощения вполне достаточно по одной элементарной гауссиане. Все остальные электронные состояния данного иона имеют спин, равный 1, либо 0. Переходы на них с уровня ⁵E запрещены по спину, малоинтенсивны и могут быть проигнорированы.

Сложнее всего в кристаллах Cr:Fo дело обстоит с ионами Cr³⁺. Эти ионы входят в обе структурно неэквивалентные октаэдрические магниевые позиции форстерита, М1 (локальная симметрия C_i) и M2 (локальная симметрия C_s). Традиционно читается [6], что, поскольку позиция М1 содержит центр инверсии, то, согласно правилу Лапорта, все спектральные d-d переходы в этом ионе запрещены по четности, а потому, крайне малоинтенсивны. Однако рассуждения на эту тему не учитывают тот важный факт, что сам по себе Cr³⁺, отличающийся от Mg²⁺ как по размеру, так и по заряду, одним своим вхождением в структуру может существенно поменять локальную симметрию занимаемой им позиции. Согласно диаграмме Танабе-Сугано [15], основным состоянием Cr³⁺ является синглет ⁴A₂. Среди возбужденных состояний ключевыми являются триплеты ${}^{4}T_{2}$ и ${}^{4}T_{1a}$. Энергия еще одного высокоспинового триплета ${}^{4}T_{1a}$ превышает 35000 см⁻¹, выходя за пределы рассматриваемого нами спектрального диапазона. Остальные возбужденные состояния Cr³⁺ являются низкоспиновыми, переходы на них с основного состояния ⁴A₂ запрещены по спину, маловероятны и могут быть проигнорированы. Оказалось, ЧТО для качественной аппроксимации полос поглощения переходов ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$ и ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2a}$ ионов Cr³⁺ в кристаллах Cr-Fo необходимо, как минимум, по две попарно связанных элементарных гауссианы. Какова причина

орбитальное такого раздвоения: расщепление триплетов низкосимметричным кристаллическим полем в единственном $Cr^{3+}(M2)$ или существенного центре все-таки наличие поглощения от обоих оптических центров, $Cr^{3+}(M1)$ и $Cr^{3+}(M2)$? Если первый вариант, то очевидно, что все четыре гауссианы должны быть амплитудно связаны. Однако, аппроксимация довольно большого массива экспериментальных спектров Cr-Fo разработанной нами моделью, проведенная на сегодняшний день, такой связи не выявила.

Наконец, оказалось, что для качественной аппроксимации спектров поглощения кристаллов Cr-Fo в диапазоне 300-2000 нм в нашу модель необходимо также введение двух дополнительных гауссиан природа которых до конца пока не ясна и требует дальнейших исследований, хотя уже сейчас понятно, что это, определенно, полосы, связанные с присутствием хрома, а также, что их интенсивность весьма чувствительна к атмосфере выращивания кристаллов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-33-01200 мол_а), а также Российского научного фонда (грант 18-12-00517).

Литература

- 1. Y. Yamaguchi, et. al.- J. Crystal Growth 128 (1993) 996.
- 2. J.L.Mass, et. al.- J. Crystal Growth 165 (1996) 250-257
- 3. H.R. Verdun, et. al.- Appl. Phys. Lett. 53 (1988) p. 2593–2595
- 4. В.Б.Дудникова с соавт.- ДАН 2004, т. 394, ч. 2, с. 31-33
- 5. V.V.Sanina, et. al.-.- Laser Physics 28 (2018) 015803
- 6. В.Ф.Лебедев с соавт.- Квант. Эл-ка, т. 33 № 3, с. 192-196 (2003)
- 7. Sugimoto A., et. al.- Phys. Chem. Miner., 24, 333 (1997)
- 8. W.Chen, G.Boulon.- Optical Materials 24 (2003) 163–168
- 9. Yinchun Hou, et. al.- Proc. SPIE Vol. 1863, p. 84-89
- 10. K.A.Subbotin, et. al.- J. Crystal Growth, 468 (2017) 718-723.
- 11. В.В. Санина с соавт.- ОСКС-2017: мат-лы ХХІІІ Междунар.
- науч. конф. 17-23 сентября 2017 г., Краснодар, с. 267-270.

12. К.А.Субботин с соавт.- Опт. и Спект., 2012, т. 112, №. 4, с. 588.

13. M.Kosmala, E.Mugenski, W.Strek, ЖПС 62 (4), 164 (1995).

14. S.M.Kaczmarek, et.al.- Cryst. Res. Technol. 41 (1), 41 (2006).
15. Kück S.- Applied Physics B. 2001. v. 72. p. 515-562.
16. Jia W., et.al.- Phys. Rev. B.- 1991. v. 43. No 7. p. 5234-5242.

Abstract. The mathematical model has been developed for the first time for approximation the experimental polarized optical absorption spectra of $Cr:Mg_2SiO_4$ laser crystals in the range of 300 - 2000 nm. In the frame of approximation the spectra are decomposed for 24 elementary Gaussians. It allows to distinguish the contributions of separate optical centres into the total absorption, and to get the correct absorption coefficients values of the characteristic spectral bands for different chromium oxidation states in the crystals.

ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА СООТНОШЕНИЕ РАЗНОВАЛЕНТНЫХ ФОРМ ХРОМА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ХРОМ-ФОРСТЕРИТА И НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ

В.В. Санина^{1,2}, К.А. Субботин^{1,2}, Д.А. Лис¹, В.В. Воронов¹, Е.В. Жариков¹

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова д. 38, тел. 7(916)295-8440 soubbot1970@gmail.com

²Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Россия, Москва, Миусская пл. 9

Твердотельные лазеры на кристаллах хром-форстерита $Cr^{4+}:Mg_2SiO_4$ (Cr-Fo) обладают плавной перестройкой длины волны генерации спектральном диапазоне 1170-1370 нм, а также способны генерировать лазерные импульсы фемтосекундной длительности в режиме синхронизации мод. Все это открывает широкие потенциальные возможности применений Cr-Fo-лазеров в различных областях, подробное перечисление которых приведено в [1, 2].

Важным недостатком Cr-Fo как лазерного кристалла является низкий FOM, соотношение коэффициентов оптического поглощения на длинах волн накачки (~1000-1064 нм) и пиковой люминесценции (~1235-1250 нм). Для промышленных образцов, выращенных по Чохральскому в слабо-окислительной атмосфере FOM обычно составляют лишь 15-25 [3], что в разы меньше, чем для кристаллов титан-сапфира. Причинами этого являются: (1) существенное наложение полос поглощения и люминесценции Cr^{4+} [4]; (2) невысокие достижимые концентрации ионов Cr^{4+} [3, 5]; (3) паразитное поглощение ионов Cr^{2+} на длине волны генерации [3, 4, 6]. Негативное влияние на генерационные характеристики Cr-Fo оказывает также присутствие в кристалле ионов Cr^{3+} [7].

На протяжении всей истории Cr-Fo как лазерного кристалла шла борьба с указанными недостатками. Испытывались

различные технологические приемы, среди которых: выращивание кристаллов в сильно-окислительных атмосферах [6, 8, 9]; введение в состав Cr-Fo дополнительных, гетеровалентных примесей [5, 8-12]; окислительный отжиг образцов [6, 13-15]; ионизирующее облучение кристаллов [16-18] и т.д.

инструментом возможным Еше ОДНИМ влияния на соотношение разновалентных форм хрома в кристаллах Cr-Fo кристаллов из нестехиометрических выращивание является Синтез кристаллов форстерита (как номинально расплавов. примесями) чистого, так И С теми или иными ИЗ нестехиометрических расплавов и/или исследование составов таких кристаллов проводилось в целом ряде работ. В работе [19] говорится о том, что кристаллы являются магний-избыточными даже будучи выращенными из магний-дефицитных расплавов. В статье [20] и некоторых других работах, напротив, утверждается, что твердофазная растворимость сверх-стехиометрического Mg²⁺ форстерита ничтожна, В кристаллах зато сверхстехиометрический Si⁴⁺ входит в структуру кристаллов вполне охотно. В целом ряде работ [21, 22, 23] и др., какой-либо разницы в составах кристаллов Mg₂SiO₄, выращенных из расплавов различного состава обнаружено вообще не было. Все кристаллы имели стехиометрический состав с точностью до погрешности Вместе с тем, работы по изучению измерений. влияния нестехиометрии на вхождение разновалентных форм хрома в кристаллы форстерита в доступной литературе обнаружить не удалось.

В настоящей работе методом Чохральского в стандартной слабоокислительной атмосфере выращена концентрационная серия кристаллов Cr-Fo из расплавов, содержащих избыток MgO в количестве от 0 до 2,5 отн. %. Концентрация хрома в расплавах была невелика, всего 0,025 вес. %, с тем, чтобы хром сам по себе не оказывал серьезного влияния на стехиометрию расплава. Кристаллы, выращенные из строго стехиометрического расплава, а также из расплава с избытком 2,5 отн. %. избыточного MgO, содержали включения побочных фаз. Остальные образцы были прозрачны и однофазны.

С помощью РФА были определены параметры элементарной ячейки образцов. Четкой зависимости этих параметров от состава

расплава, из которого были выращены образцы, не обнаружено. Флуктуации параметров от образца к образцу не выходят за величину погрешности измерений. Методом гидростатического взвешивания были измерены плотности образцов. Зафиксирована четкая динамика по монотонному увеличению этих плотностей с избыточного расплаве. MgO в концентрации ростом Из параметров элементарной ячейки и плотностей были рассчитаны фактические молярные массы образцов, которые демонстрируют зависимость, аналогичную плотностям. При этом сопоставление величин фактических молярных масс образцов с теоретической (для стехиометрического бездефектного Mg₂SiO₄) показало, что молярная масса даже наиболее «тяжелого» образца, выращенного из шихты с наиболее сильным избытком MgO, несколько меньше теоретической. Все это может означать, что все изученные кристаллы содержат магниевые вакансии, но их количество уменьшается с ростом избытка MgO в расплаве.

Были исследованы поляризованные спектры оптического поглощения кристаллов. Из них была выявлена зависимость содержания разновалентных форм хрома в образцах в от составов расплавов, из которых они были выращены. Показано, что содержание ионов Cr^{4+} в кристаллах монотонно увеличивается с ростом избытка MgO в расплаве. Общее увеличение в исследованном диапазоне составляет ~2 раза. Содержание ионов Cr^{3+} при этом проходит через максимум, расположенный в районе ~ 1,4 отн. % избытка MgO в расплаве. В докладе анализируются и обсуждаются обнаруженные закономерности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-33-01200 мол_а), а также Российского научного фонда (грант 18-12-00517).

Литература

1. Shih-Hsuan Chia, et. al.- Opt. Express. 18 (2010) No. 23, p. 24085

2. V.V. Ter-Mikirtychev, et. al.- Appl. Opt., 37 (1998) No. 12, p. 2390

3. I.T.McKinnie, et. al.- Appl. Optics (1996), Vol. 35, No. 21, p.20

4. Y. Yamaguchi, et. al.- OSA Proc. ASSL, v. 10 (1991), pp. 52-56

5. В.Ф.Лебедев с соавт.- Квант. Эл-ка т. 33 № 3, с. 192-196 (2003)

6. Y. Yamaguchi, et. al.- J. Crystal Growth 128 (1993) 996.

7. А.С.Автух с соавт.- Квантовая эл-ка, 1997, т. 24, №2, с 134-136.

8. J.L.Mass, et. al.- J. Crystal Growth 165 (1996) 250-257

9. H.R. Verdun, et. al.- Appl. Phys. Lett. 53 (1988) p. 2593–2595

10. В.Б.Дудникова с соавт.- ДАН 2004, т. 394, ч. 2, с. 31-33

11. Sugimoto A., et. al.- Phys. Chem. Miner., 24, 333 (1997)

12. V.V.Sanina, et. al.-.- Laser Physics 28 (2018) 015803

- 13. W.Chen, G.Boulon.- Optical Materials 24 (2003) 163–168
- 14. Yinchun Hou, et. al.- Proc. SPIE Vol. 1863, p. 84-89
- 15. K.A.Subbotin, et. al.- J. Crystal Growth, 468 (2017) 718-723.

16. К.А.Субботин с соавт.- Опт. и Спект., 2012, т. 112, №. 4, с. 588.

17. M.Kosmala, E.Mugenski, W.Strek, ЖПС 62 (4), 164 (1995).

- 18. S.M.Kaczmarek, et.al.- Cryst. Res. Technol. 41 (1), 41 (2006).
- 19. H.Takei, T.Kobayashi. J Crystal Growth 23 (1974) 121-124
- 20. D.M.Smyth, , et. al.- Phys. Earth. Planet. Inter. 10 (1975) 183-192

21. Дудникова В.Б. с соавт.- ФТТ, 2010, т. 52, вып. 9, стр.1738-1745

- 22. J.F.Stebbins, et. al.- Amer. Mineral., v. 94, p. 626–629, 2009
- 23. В.Б.Дудникова с соавт. Геохимия, 1989, №8, с. 1192 1199

Abstract. The series of chromium doped forsterite $Cr^{4+}:Mg_2SiO_4$ single crystals have been grown from non-stoichiometricmelts containing MgO excess of 0 to 2,5 rel. %. Unit cell parameters of $Cr^{4+}:Mg_2SiO_4$ lattice was found to be almost insensitive to the melt composition, whereas hydrostatic densities and the actual molar weights monotonously increase with the increment of MgO excess value in the melt. The measured polarized optical absorption spectra have shown that the amount of Cr^{4+} in the samples monotonously increase with the increment of MgO excess value in the melt, whereas the Cr^{3+} concentration simultaneously passes through a maximum.

ОПТИЧЕСКАЯ РЕФЛЕКТОМЕТРИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР

А.В. Хомченко, И.У. Примак

Белорусско-Российский университет, Беларусь, 212000, Могилёв, пр. Мира,43, avkh@mogilev.by

Оптические методы контроля параметров тонких пленок представляют практический интерес в технологии нанесения различного тонкопленочных структур функционального назначения. Традиционно для этого используется эллипсометрия [1], в [2-4] продемонстрирована высокая чувствительность рефлектометрии И волноводной спектроскопии методов К вариациям параметров тонкопленочных структур.

В настоящем сообщении рассмотрены особенности и пределы применимости волноводной спектроскопии и угловой рефлектометрии для контроля параметров тонкопленочных структур. Такой подход основан на регистрации угловой зависимости коэффициента отражения светового пучка $R(\gamma)$ в схеме призменного возбуждения волноводных, вытекающих, плазмонных мод или его отражения от поверхности исследуемой структуры. При возбуждении волноводных мод в традиционной схеме, параметры которой приведены в [5], зависимость $R(\gamma)$ для λ =633 нм представлена на рис.1 (кривая 1).



Рис. 1. Угловая зависимость коэффициента отражения светового пучка при возбуждении оптических мод в тонкопленочной структуре SiO_x на подложке из кварцевого стекла (1), пленке SiO_x на подложке из стекла K8 (2) и кремния (3), пленке алюминия на подложке из стекла (4)

Аналогичное распределение регистрируется при возбуждении вытекающих мод в тонкопленочной структуре (рис. 1, кривые 2, 3). Комплексная постоянная распространения возбуждаемых мод зависит от оптических и геометрических тонкопленочной параметров структуры, что при соответствующей обработке [2] зарегистрированной зависимости $R(\gamma)$ позволяет определить их параметры. Структуры (1), (2) и (3) были получены в ходе одного технологического цикла. Параметры аморфной пленки SiO_x на различных подложках, измеренные случае волноводных В И вытекающих мод. приведены в таблице 1. Погрешность измерения не превышает 1×10^{-4} для показателя преломления *n* и ~3% – для коэффициента поглощения *k* и толщины *d*.

Структура	п	$k, \times 10^{-5}$	<i>d</i> (мкм)
SiO _x /SiO ₂	1,47095	3,39	2,51
SiO _x /Si	1,47091	3,34	2,53

Таблица 1. Параметры пленок SiO_x на различных подложках

Одним из методов контроля параметров металлических ПЭВ-спектроскопия, является также слоев основанная на обработке угловой регистрации И зависимости $R(\gamma)$ при призменном возбуждении плазмонных мод (рис. 1, кривая 4). Благодаря локализации в окрестности поверхности металла ПЭВ крайне чувствительны к состоянию границы раздела, а также к наличию слоев, осажденных на поверхность металлической пленки. В работе представлены результаты измерения для пленок из алюминия и золота. Показано, что для пленок металла толщиной в диапазоне от 5 нм до 0,2 мкм, предлагаемый подход (погрешности эффективен восстановления достаточно параметров не превышают 10%). При измерении параметров металлических пленок возможно отказаться от использования призмы связи в установке для волноводной спектроскопии. Принципиальная схема установки для измерения распределения $R(\alpha)$ приведена на рис. 2. Реализуемый в таком случае метод угловой оптической рефлектометрии, основанный на измерении коэффициента отражения света от исследуемой структуры, позволяет определить параметры (комплексный показатель

преломления $n = x_2 + ix_3$ и толщина x_1) металлической пленки путем минимизации целевой функции $I = \sum_{j=1}^{n} \left[f(x_i, \gamma_j) - R(\gamma_j) \right]^2$,

где $f(x_i, \gamma_j)$ - рассчитанные значения параметров на основе используемой модели.



Рис. 2. Схема установки для измерения угловой зависимости коэффициента отражения лазерного пучка: 1 – источник излучения, 2 коллиматор, 3 - делитель пучка, 4 - аттенюатор, 5 - поляризатор, 6 - линза, 7 - тонкопленочная структура на подложке 8, 10 - поворотный столик, 11 и 12 – фотоприемники, 14 и 15 - шаговые двигатели, 16 - блок синхронного управления шаговыми двигателями, 17 - блок сравнения каналов, 18 – АЦП, 19 – компьютер

Представленные на рис. З зависимости коэффициента отражения излучения пучка He-Ne лазера ТМ-поляризации, измеренные при его отражении от термически осажденных на подложку слоев алюминия различной толщины, иллюстрируют эффективность предлагаемого подхода. Следует отметить, что данная техника позволяет контролировать и состояние поверхности металлического слоя.

Метод угловой рефлектометрии представляет также интерес для определения параметров наноразмерных диэлектрических структур. Он основан на многоугловом измерении коэффициента отражения света от исследуемой структуры и последующей

оценке необходимых параметров с помощью метода наименьших квадратов (МНК) при минимизации суммы квадратов невязок

$$S(\mathbf{z}) = \sum_{\rho=1}^{2} \sum_{i=1}^{n} \left(R_i^{e} - R(\rho, \gamma_i, \mathbf{z}) \right)^2,$$

где R_i^{e} - измеренное значение коэффициента отражения света, имеющего поляризацию ρ , при угле падения света γ_i , отсчитанном от нормали к поверхности структуры $(i=\overline{1,n})$, $R(\rho, \gamma_i, \mathbf{z})$ -рассчитанное значение коэффициента отражения на основе предполагаемой модели диэлектрической проницаемости структуры, $\mathbf{z} = (\varepsilon, d)$ – неизвестные параметры структуры, которые необходимо оценить (диэлектрическая проницаемость и толщина слоя SiO₂), n – количество углов, при которых производится измерение.



Рис. 3. Зависимость $R(\gamma)$ для пленки алюминия толщиной 2, 3, 5, 18 и 26 нм (кривая 1, 2, 3, 4 и 5, соответственно)

Результаты моделирования измерений численного И отражения света структуры С погрешностей OT учетом регистрации коэффициента отражения (*бR*~0,005) и решения обратной задачи определения параметров структуры показывают, что определение параметров слоев может быть достаточно точным при *d* > 0,05 мкм.

Таким образом, методы исследования оптических свойств тонких пленок, основанные на регистрации угловой зависимости коэффициента отражения светового пучка при возбуждении мод угловой оптического диапазона, И метод оптической рефлектометрии контроля применимы ДЛЯ И измерения параметров тонкопленочных структур, используемых в оптике и микроэлектронике.

Литература

1. Ржанов А.В. Основы эллипсометрии. Новосибирск. СО Наука. - 1979

2. Сотский А.Б. и др. // ЖТФ. 2013. Т.83, в.11. С. 105.

3. Соколов В.И. и др. // Квант. электр. 2013, Т.43. №12. С. 1149

4. Алиев И.М. и др. // ЖТФ. 2015, Т. 85, в. 10. С.145-147

5. Khomchenko, A.V. Waveguide spectroscopy of thin films. New York.: Academic Press. - 2005.

Abstract. The waveguide and reflectometry techniques for measuring of the absorption coefficient, refractive index and thickness of dielectric and metal thin-film structures are discussed.

ИЗМЕРЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В НЕОДНОРОДНЫХ АНИЗОТРОПНЫХ СРЕДАХ

А.В. Хомченко, И.У. Примак, А.Н. Василенко

Белорусско-Российский университет, Беларусь, 212000, Могилёв, пр. Мира,43, avkh@mogilev.by

Интерес к исследованию распространения световых пучков в неоднородных анизотропных средах обусловлен широким спектром применения таких материалов В оптических устройствах, например, градиентно-легированных лазерных сред С этой точки или закаленного стекла. зрения методы эффекте на фотоупругости, поляриметрии, основанные представляют определенный интерес для анализа их свойств [1-3].

сообщении В настоящем примере на исследования неоднородное закаленного стекла, имеющего ПО толщине величины двулучепреломления, распределение представлен метод измерения профиля разности фаз колебаний электрических векторов линейно поляризованных составляющих оптического излучения, прошедшего через двулучепреломляющую среду. Представляемый подход основан регистрации на пространственного распределения интенсивности света, рассеянного на неоднородностях показателя преломления стекла. Типичная экспериментальная ситуация моделируется с помощью параллелепипеда закаленного стекла, установленного вдоль $\pi/4$ вертикальной оси под углом относительно азимута поляризации падающего света. Толщина пластин варьировалась в диапазоне от 4 до 20 мм. Известно, что значение механических напряжений по толщине стекла не является постоянным, а описывается функцией вида [4]

$$\sigma(z) = \sigma_0 (1 - 12(z/d)^2), \tag{1}$$

где σ_0 – максимальное значение напряжения растяжения в стекле, *d* – толщина закаленного стекла. Очевидно, что показатель преломления его также является функцией координат. Можно показать, что разность фаз в этом случае

274

$$\delta = k_0 \int_{-d/2}^{d/2} (n_1(z) - n_2(z)) dz$$
⁽²⁾

ИЛИ

$$\delta = k_0 C \int_{-d/2}^{d/2} (\sigma_1(z) - \sigma_2(z)) dz, \qquad (3)$$

где k_0 - волновое число вакуума, n_1 и n_2 полуоси эллипсоида показателей преломления, σ_X и σ_Y – напряжения нормальные плоскостям OYZ и OXZ, *C* - фотоупругая постоянная материала

Для нахождения σ_0 и определения зависимости $n_1(z)$ и $n_2(z)$ измерения пространственного распределения выполнены интенсивности рассеянного излучения при сканировании образца в поперечном сечении по его толщине и ПУЧКОМ УЗКИМ распределения последующий анализ интенсивности света. рассеянного на неоднородностях показателя преломления в стекле [5]. Линейно поляризованный световой пучок диаметром 180 мкм от источника 1 при нормальном падении на торец стекла 6 распространяется В нем. В качестве источника света использован твердотельный лазер с длиной волны 533 нм и мощностью 1 мВт.



Рис. 1. Принципиальная схема измерительной установки:

источник света. 2 линза, 4 – поляризатор, 3 _ 5 регистрируемое излучение, фотокамера, 6 исследуемый объект, 7 фильтр, направление ориентации плоскости поляризации излучения, прошедшего через поляризатор

Наличие в закаленном стекле флуктуаций показателя преломления является причиной рассеяния света [2]. Области таких флуктуаций, имеющие небольшие по сравнению с длиной волны излучения, действуют как диполи, рассеивая свет в направлении перпендикулярном направлению их возбуждения световой волной. Если направление наблюдения рассеянного света перпендикулярно направлению поляризации падающего на стекло света, то интенсивность рассеянного света определяется как [2]

$$I_{\perp}(z,x) = I_0 \cos^2[0.5k_0 C\sigma(z)x],$$
(4)

где *I*₀ –интенсивность света, падающего на образец.

Распределение интенсивности рассеянного света регистрируется в плоскости перпендикулярной направлению его распространения матрицей фотоприемников 5. Вследствие того, что обыкновенная и необыкновенная волны имеют различные фазовые скорости в анизотропном материале, между ними возникает фазовая задержка. Интерференция обыкновенной и необыкновенной волн изменяет состояние поляризации светового пучка при его распространении вдоль образца. Пространственная рассеянного света уверенно регистрируется модуляция направлении перпендикулярном направлению распространения зондирующего излучения в анизотропном образце (рис. 2,*a*). При этом набег фаз $\delta = \pi$ возникает на длине *x*, равной периоду регулярного распределения интенсивности рассеянного света (см. рис. 2).



Рис. 2. Пространственная модуляция рассеянного света (*a*) и изменение распределения интенсивности рассеянного света вдоль образца (*b*) при его сканировании в поперечном сечении (в направлении оси OZ)

Так как распределение механических напряжений в стекле по толщине $\sigma(z)$ имеет вид параболы, т.е. представляет собой фактически линзу, то при распространении светового пучка в направлении ОХ (см. рис. 1) он будет отклоняться в направлении увеличения показателя преломления, что и регистрируется на эксперименте. Так как при сканировании образца вдоль оси ОZ световой пучок попадает в области с различным значением показателя преломления, то он на разных отрезках x_i отклоняется к поверхности образца. В этом случае, пространственная

модуляция рассеянного света, заметная В направлении перпендикулярном направлению распространения зондирующего излучения анизотропном образце И обусловленная В обыкновенной необыкновенной интерференцией между И волнами при их распространении в образце, прекращается при различных значениях координаты х. На рис. 2, b приведены наложенные картины пространственной модуляции, полученные при различных координатах z_0 точки ввода излучения в образец. Анализ регистрируемых зависимостей I(z,x)2.b),(рис. сканировании образца построенных при пучком света параллельно оси ОZ (см. рис. 1), позволяет получить оценки зависимости напряжений $\sigma(z)$.

Анализ регистрируемых распределений (рис. 2), построенных при сканировании образца, позволяет проанализировать величину отклонения луча при распространении его параллельно оси ОХ (рис. 3 - область сканируемого стекла обозначена линией синего цвета) и получить оценки зависимости $\sigma(z)$. Известно, что отклонение пучка описывается уравнением [5]

$$\frac{d^2 z}{dx^2} = \frac{1}{n(z)} \frac{dn}{dz},$$
(5)

где n(z) и dn/dz – функция и ее производная, описывающие распределение показателя преломления по толщине стекла.

В простейшем случае $\sigma(z) = A_2 z^2 + A_1 z^1 + A_0$ решение уравнения (5) является аналитическим. Следует отметить, что коэффициент A_0 можно определить, например, с помощью анализа зависимости (4). Численное моделирование распространения света в стекле и обработка, регистрируемого излучения, с помощью метода наименьших квадратов позволили определить коэффициенты A_i с погрешностью менее 10%.

Оценку можно получить σ_0 на основе анализа пространственного зарегистрированного распределения интенсивности рассеянного света $I_{\perp}(z_m, x)$ (z_m – точка максимума напряжений). Как следует из данных, представленных на рис. 2, эта зависимость $I_{\perp}(z_m, x)$ является периодической, и значение σ_0 основе анализа зависимости находим на $I_{\perp}(z_m,x),$ соответствующей прямолинейному распространению света в

277

стекле. Обработка такой зависимости позволяет определить период T функции $I_{\perp}(z_m, x)$. После вычисления периода величину σ_0 можно оценить, используя выражение



 $\sigma_0 = 2\pi / (k_0 CT)_{.}$

Рис. 3. Зависимость расстояния x, на котором достигается отклонение Δz светового пучка от координаты его точки ввода в образец от координаты точки ввода z_0 зондирующего пучка в образец для стекла толщиной 6 мм

В соответствии с результатами обработки данных, представленных на рис. 2, распределение интенсивности имело период T = 6,1 мм. При этом оцениваемое значение σ_0 составило 48 МПа. Учитывая выше сказанное, для поверхностей стекла получены значения напряжений сжатия 340 МПа и 318 МПа соответственно. Полученные значения напряжений позволяют восстановить распределение двулучепреломления в поперечном сечении образца.

Таким образом, предложенный подход позволяет корректно оценивать пространственное распределение разности фаз в анизотропной среде. Сравнение неоднородной результатов измерений с данными теоретических расчетов указывает на их удовлетворительную центральной корреляцию В области стеклянной При удалении пластины. В направлении образца перпендикулярном регистрируется плоскости

отклонение профиля показателя преломления от параболического.

Литература

1. Хомченко А.В., Примак И.У., Василенко А.Н. Известия ГГУ им. Ф. Скорины. Естественные науки. -2016. 96 (3). 124-130.

2. Hödemann, S. [at al] // European Journal Glass Scientific Technology, A. -2014. –Vol. 55, №3, - P.90-95.

3. Hödemann S. [at al] // Journal Mater Scientific, – 2016. –Vol.51, - P.5962–5978.

4. Kreemer N. [at al] // Ceramics - Silikaty. – 2008. –Vol.52, № 3. – P. 183-187

5. Борн М., Вольф Э. Основы оптики /М.: Наука. - 1973 - 716 с.

Abstract. The technique based on the digital processing of recorded scattered light distribution enabling for the measurement of the birefringence profile in non-uniform anisotropic materials was proposed.

ДИАГНОСТИКА ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ ИТТЕРБИЯ В СИНТЕТИЧЕСКОМ ФОРСТЕРИТЕ ПО ОСЦИЛЯЦИЯМ РАБИ

А.А. Суханов¹, <u>В.Ф.Тарасов¹</u>, Е.В. Жариков², Д.А. Лис², К.А. Субботин^{2,3}

 ¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Россия, 420029 Казань, Сибирский тракт, 10/7, тел. 8432720503, факс 8432725075, tarasov@kfti.knc.ru
 ²Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, Вавилова, 38
 ³Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Россия, 125047 Москва, Миусская пл, 9.

В последнее время большое внимание уделяется поиску путей практической реализации квантовых вычислений. Для элементарных алгоритмов квантовых реализации операций необходимы два связанных квантовых бита (кубита). В работах [1, 2] анализируются перспективы реализации кубитов на основе электронных спинов редкоземельных (РЗ) ионов в кристаллах и молекулярных кластерах. Примесные РЗ ионы в диэлектрических кристаллах рассматриваются как перспективная основа для квантовой памяти [3-6]. Большой интерес реализации представляют диэлектрические кристаллы, в которых имеется высокая концентрация димерных ассоциатов РЗ ионов. На этой основе можно совместить процессы хранения и элементарной информации. обработки квантовой Большой интерес представляют димерные ассоциаты, в которых ионы ассоциата связаны магнитным диполь-дипольным взаимодействием. Это взаимодействие существенно анизотропно. Его энергия зависит от угла между направлением радиус-вектора, соединяющего направлением магнитного ионы, момента электронной И оболочки. В таком случае изменяя направление внешнего магнитного поля можно установить величину спин-спинового оптимальную взаимодействия, реализации для квантовых логических операций. Ранее стационарными методами ЭПР-

спектроскопии нами были исследованы примесные центры иттербия в синтетическом форстерите и был сделан вывод об аномально высокой концентрации димерных ассоциатов иттербия в форстерите и преимущественно диполь-дипольном характере спин-спинового взаимодействия ионов, образующих ассоциат [7].

данной работе B природа парамагнитных центров, образованных примесными ионами иттербия в монокристаллах синтетического форстерита, установлена по измерению частоты осцилляций Раби, наблюдающихся возбуждении при резонансных переходов различных примесных центров иттербия интенсивным резонансным микроволновым полем. Измерения проводились на спектрометре ELEXSYS E680 в X-диапазоне при температуре 10 К. Образец имел форму кубика размером 3x3x3 приблизительно ориентированными гранями, MM С ПО кристаллографическим плоскостям, и был выращен методом Чохральского из шихты с содержанием иттербия 0,3 мол. % в расплаве.

Известно, что для резонансного перехода с изменением магнитного квантового числа $\Delta m_z = \pm 1$ частота осцилляций Раби определяется выражением [8]

$$v(m_s, m_s + 1) = \frac{g\beta_e H_1}{h} \sqrt{S(S+1) - m_s(m_s + 1)}, \quad (1)$$

где *S* – полный эффективный электронный спин парамагнитного центра (S=1/2 для одиночного иона, и S=1 для димерного ассоциата), *m*_s - проекция электронного спина на ось квантования, $g - эффективный g-фактор, <math>\beta_e - магнетон Бора, H_1 - амплитуда$ магнитного поля. На рис. 1 представлены микроволнового результаты измерений зависимости амплитуды спинового эхо от первого микроволнового длительности импульса В двухимпульсной последовательности Хана. Время $\tau = \tau_1 - \tau_0$, где τ_1 – длительность первого импульса, τ_0 – длительность 90° импульса, при которой эхо имеет максимальную интенсивность $(\tau_0 = 11$ нс и $\tau_0 = 16$ нс для димерного ассоциата и одиночного иона, соответственно).



Рис. 1. Зависимость амплитуды спинового эхо от длительности первого микроволнового импульса в двухимпульсной последовательности Хана для резонансных переходов иттербия в форстерите. Пустые и заполненные кружки – эксперимент для одиночного иона и димерного ассоциата, соответственно, линии – аппроксимация экспериментальных данных экспоненциально затухающими косинусоидами

Оказалось, что при одних и тех же экспериментальных условиях частоты осцилляций Раби для димерного ассоциата и одиночного иона равны $v_{\text{dim}} = 22.4 \pm 1 \text{ M}\Gamma\mu$ и $v_{\text{single}} = 16.2 \pm 1 \text{ M}\Gamma\mu$, соответственно. Отношение $v_{\text{dim}}/v_{\text{single}} \approx 1.38$ очень близко к теоретическому соотношению для центров со спинами S = 1 и S = 1/2, вычисленному с использованием выражения (1) $v_{\text{dim}}/v_{\text{single}} = \sqrt{2} = 1.414$.

Таким образом, измерение частоты осцилляций Раби для резонансных переходов, принадлежащих различным примесным центрам иттербия в монокристаллах синтетического форстерита, достоверно идентифицировать позволило нам переходы, принадлежащие как одиночным димерным ионам, так И ассоциатам ионов иттербия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-07-01144.

282

Литература

1. S. Bertaina, S. Gambarelli, A. Tkachuk, I.N. Kurkin, B. Malkin, A. Stepanov and B. Barbara, Nature Nanotechnology **2**, 39 (2007).

2. F. Luis, A. Repolles, M.J. Martinez-Perez, D. Aguila, O. Roubeau, D. Zueco, P.J. Alonso, M. Evangelisti, A. Camon, J. Sese, L. A. Barrios and G. Aromi, Phys. Rev. Lett. **107**, 117203 (2011).

3. H. de Riedmatten, M. Afzelius, M.U. Staudt, C. Simon and N. Gisin, Nature, **456**, 773 (2008).

4. C.W. Thiel, T. Böttger and R.L. Cone. J. Lumin. 131, 353 (2011).

5. M. Bonarota, J.-L. Le Gouët and T. Chanelière. New J. Phys. 13, 013013 (2011).

6. C.W. Thiell, R. M. Macfarlane, Y. Sun, T. Böttger, N Sinclair, W. Tittel and R. L. Cone, Laser Phys. **24**, 106002 (2014).

7. А.А. Суханов, В.Ф. Тарасов, Е.В. Жариков, Д.А. Лис, К.А. Субботин. Материалы XXII Международной научной конференции Оптика и спектроскопия конденсированных сред, 18-24 сентября 2016 г., Краснодар. с. 125-129. Издательство ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», 2016.

8. A. Schweiger and G. Jeschke. *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, N.Y. (2001), P.429.

Abstract. Paramagnetic centers formed by impurity Yb³⁺ ions in synthetic forsterite (Mg2SiO4) grown by the Czochralski technique are studied by X-band pulsed EPR spectroscopy. Measurements of the frequency of the Rabi oscillations for resonant transitions belonging to different ytterbium impurity centers allowed us to identify reliably the transitions belonging to single ions and dimer associations of the ytterbium ions.

НИЗКООМНЫЙ ДАТЧИК ДЛЯ ЯМР И ЯКР В СОСТАВЕ РАДИОСПЕКТРОМЕТРА НА БАЗЕ ПРИБОРА «ОСЦИГЕН»

<u>Б.В. Игнатьев</u>

Кубанский госуниверситет 350040, г. Краснодар, Россия, ignatbv@mail.ru

Для импульсных спектрометров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) датчик сигнала обычно строится по схеме, изображенной на рис. 1 [1, 2].



Рис. 1. 1 – усилитель мощности (выходное сопротивление 50 Ом); 2 – кабель (волновое сопротивление 50 Ом); К – высокочастотный аналоговый ключ; 3 – усилитель сигнала (входное сопротивление 50 Ом); С_m – переменный конденсатор для подстройки внутреннего сопротивления датчика (50 Ом); С_t – переменный конденсатор для настройки резонанса; 4 – образец для исследования; Z_{вых.}, Z_{вых.}, Z – выходное, входное, внутреннее сопротивление

Подстройкой конденсаторов C_m и C_t обеспечивается совпадение максимума поглощения сигнала от усилителя мощности 1 с частотой резонанса.

Если частота резонанса не велика (меньше 10 МГц), то схема может быть упрощена. В этом случае можно считать кабели 2 короткими и отпадает необходимость в согласовании выходных и входных сопротивлений усилителей 1 и 3 с волновыми сопротивлениями кабелей 2. В этом случае можно использовать

284

датчик на основе последовательного колебательного контура с внутренним сопротивлением близким к нулю на частоте резонанса (единицы Ом, рис. 2).



Рис. 2. 1, 2 – усилители мощности и сигнала с соответственно низкими выходным и входным сопротивлением; К – высокочастотный аналоговый ключ; С_t – переменный конденсатор для настройки резонанса; 3 – образец для исследования; Z_{вых.}, Z – выходное, входное, внутреннее сопротивление

Схема на Рис. 2 имеет то преимущество, что имеет только один конденсатор C_t для настройки на резонанс, что упрощает частотное сканирование в спектрометрах ЯКР и ЯМР.

Подобная схема была реализована в спектрометре магнитных прибора ОСЦИГЕН резонансов на базе [3] С SDR детектированием [4]. Усилитель мощности с малым Z_{вых} был реализован при использовании В выходном каскаде комплементарных полевых транзисторов (IRF510, IRF9510), работающих в ключевом режиме. Усилитель сигнала малым Z_{вх} сделан на основе операционного усилителя в инвертирующем включении (Рис. 3).



Рис. 3. 1 – операционный усилитель (AD8005); С и R – конденсатор и сопротивление обратной связи

В качестве конденсатора C_t был использован компьютерноуправляемый магазин двоично-взвешенных емкостей, что позволяло менять величину C_t в процессе сканирования частоты (f) по закону $C_t=1/((2\pi f)^2 L)$ (L – индуктивность катушки датчика) в интервале частот от 1 до 10 МГц.

Аналоговый ключ К (Рис. 3) был изготовлен на основе импедансного трансформатора [5].

Литература

1. N. Hiblot et al. //A fully homemade ¹⁴N quadrupole resonance spectrometer// C. R. Chimie 11 (2008) 568–579.

2. Silviu Ionita, Gabriel Iana.// NQR Detector: HW Solutions and Constructive Issues.// ECAI 2017 - International Conference – 9th Edition, Electronics, Computers and Artificial Intelligence, Targoviste, ROMÂNIA. 29 June -01 July (2017) 1–9.

3. Заборовский В.С., Игнатьев Б.В., Гук М.Ю., патент на полезную модель № 33237, Многофункциональный цифровой вычислительный прибор для измерения и генерации сигналов «ОСЦИГЕН». Приоритет полезной модели 20 июня 2003 г.

4. Игнатьев Б.В. // Использование прибора «ОСЦИГЕН» в составе ЯКР спектрометра с регистрацией сигнала по технологии SDR. //Материалы XXIII международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар 17 – 23 сентября 2017 г. с. 49–51.

5. M. Steinbauer, J. Seginak, and P. Dohnal. //Sensitivity Improvement in NQR Based Detection Methods. // PIERS Proceedings, Guangzhou, China, August 25–28 (2014) 2360–2364.

СВЕРХБЫСТРЫЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ НА ОСНОВЕ ТРЕХМЕРНЫХ СТРУКТУР ZnO-МИКРОТЕТРАПОДОВ

<u>Л.Е. Ли</u>¹, В.А. Большухин²

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, lyuli@crys.ras.ru; ²АО «НИИ «Платан» с заводом при НИИ», Фрязино МО, inpec@mail.ru

Самоорганизованные базе трехмерные структуры на тетраподных микрокристаллитов ZnO были получены методом высокотемпературного карботермального пиролиза [1]. Ha рис.1а показан общий вид синтезированного матерала. Исследование морфологии показало, что полученный материал представляет трехмерную сверхструктуру, элементами которой являются тетраподы ZnO микронного размера (Рис.1б).



Рис. 1. Общий вид материала – а, СЭМ изображение трехмерной структуры микротетраподов ZnO – б

Известно из многочисленных публикаций, что характерное время затухания УФ люминесценции в монокристаллах и порошках ZnO менее 1нс [2]. В наших образцах наблюдалась интенсивная УФ фотолюминесценция с полушириной полосы излучения $\Delta\lambda \sim 2.33$ нм. [3]. Указанный набор характеристик позволяет утверждать о возможности разработки на базе полученных трехмерных структур микротетралодов ZnO сверхбыстрых сцинтилляторов.

Измерения сцинтилляционных характеристик материала проводилось на специализированной установке. Возбуждение люминесценции осуществлялось сфокусированным пучком электронов (E=10 кэB, I= 1мкA, J= 1–10 мкA/см²). На рис.2 представлены изображения люминесцирующих в вакуумной камере образцов ZnO.





Рис. 2. Люминесцирующие образцы ZnO. а – порошок и б – поликристаллическое покрытие на подложке Al₂O₃

На рис. З приведены кривые зависимости интенсивности катодолюминесценции от параметров электронного пучка. Эта зависимость имеет линейный характер вплоть до плотности тока 15мкA/см².



Рис. 3. Зависимость интенсивности катодолюминесценции образцов ZnO от параметров возбуждающего электронного пучка
Оценка эффективности полученного материала проводилась сравнительных путем измерений сцинтилляционных характеристик образцов ZnO с известным сцинтиллятором на базе порошка YAG:Се (Р-46 яп. «Nichia»). Было получено, что световая эффективность (Лм/Вт) и интенсивность свечения в спектральной области 380-480 нм образцов ZnO составляет примерно 16-20% от аналогичных параметров для YAG:Се. Эти предварительные результаты позволяет нам считать, ЧТО полученный материал может быть вполне конкурентоспособным сверхбыстрым сцинтиллятором.

Работа выполнена в рамках темы «Новые кристаллические и функциональные материалы». номер государственной регистрации 01291153836.

Литература

1. Л.Н. Демьянец, Л.Е. Ли, А.С. Лавриков, С.В. Никитин. Нанокристаллический оксид цинка: пиролитический синтез и спектроскопические характеристики // Кристаллография, Т. 55(1). С.149 (2010).

2. Özgür Ü., Teke A., Liu C., et al "Stimulated emission and timeresolved photoluminescence in rf-sputtered ZnO thin films" //*Appl. Phys. Lett.*, **2004**,*84* (17), P3223-25

3. Л.Е. Ли, А.С. Лавриков «Самоорганизованные трехмерные сверхструктуры на базе тетраподных микрокристаллитов ZnO»// Труды ОСКС2016, С300.

МОРФОЛОГИЯ И СПЕКТРАЛЬНО-ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОЛАЗЕРОВ НА БАЗЕ КРИСТАЛЛИТОВ ZnO

Л.Е. Ли

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва lyuli@ crys.ras.ru

Микрокристаллиты ZnO были синтезированы в мягких гидротермальных условиях [1]. В качестве ZnO-прекурсоров использовали свеже-приготовленый нитрат цинка, растворителем-минерализатором служил водный раствор NH₄OH. В процессе гидротермальной обработки (Т 180°C, время 240 час) в зоне автоклава формировался микрокристаллический порошок ZnO. Синтезированные микрокристаллиты представляли четко ограненные правильные гексогональные призмы с пирамидой (см. рис.1).



Рис. 1. СЭМ изображение микрокристаллитов ZnO

Синтезированные микрокристаллиты ZnO имели высокое оптическое качество и при возбуждении излучением третьей гармоники YLF:Nd³⁺ (351 нм) лазера демонстрировали низкопороговую УФ лазерную генерацию, с характерной для

микролазеров спектрами стимулированного излучения с четкой модовой структурой (Рис.2). Как следует из представленного рисунка в спектре наблюдается только одна группа линий, что свидетельствует о том, что в нашем случае мы имеем генерации лазерного излучения одиночного микрокристаллита.



Рис. 2. Спектры лазерной генерации микрокристаллитов ZnO. Стрелками показаны эквидистантные линии модовой структуры

спектрально-генерационные Основные характеристики, полученные для микролазера: пороговая энергия накачки E_{th} = 5.7 mJ/cm^2 ; полуширина линии отдельной моды Δλ=0.3 nm; промежуток $\Delta\lambda_{MS}=1$ межмодовый Довольно nm малая полуширина генерации ЛИНИИ свидетельствует 0 высокой добротности микрорезонатора (>1000), что является подтверждением дополнительным высокого качества микрокристаллитов. Существует полученных формула, связывающая значение межмодового промежутка и геометрией резонатора (длины резонатора L)

 $L = \lambda^2 / [2\Delta\lambda_{\rm MS} (n - \lambda dn/d\lambda)], \qquad (1)$

здесь λ — длина волны, $\Delta\lambda_{MS}$ — межмодовый промежуток, n — показатель преломления, dn/d λ — производная показателя

291

преломления по длине волны. В работе [2] предложено было для простоты принять $\lambda dn/d\lambda$ для ZnO равной -1, что на взгляд автора является не совсем корректно. Нами для более точной оценки этого члена была использована приведенная в работе [3] экспериментальная кривая дисперсии показателя преломления, полученная для объемных монокристаллов оксида цинка при комнатной температуре. Это позволило уточнить формулу (1) и получить значение длины микрорезонатора, которое дает значительно лучшее согласие с экспериментальными данными.

Таким образом, уточнена формула, позволяющая адекватно оценить геометрические параметры микрорезонатора (длину Фабри-Перо характеристикам резонатора L) ПО спектра (межмодовый генерации промежуток спектра лазерной генерации Δλ_{MS}). Использование указанной формулы поможет соотнести получаемые спектры с геометрическими параметрами микрорезонатора получать И возможность точнее интерпретировать экспериментальные данные.

Гидротермальный синтез был проведен под руководством проф. Л.Н. Демьянец. Автор выражает благодарность за предоставление образцов для исследований. Выражаю благодарность Галстяну В.Г. за помощь в получении СЭМ-изображений на электронном микроскопе. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/ЧЗЗ63/26) в рамках темы «Новые кристаллические и функциональные материалы».

Литература

1. Dem'yanets L.N., Li L.E., Uvarova T.G. Hydrothermal synthesis and cathodoluminescence of ZnO crystalline powders and coatings.//J. Crys. Grow., V.287. № 1. P. 23, 2006.

2. Johnson J. C., Yan H., Yang P. et al. Optical Cavity Effects in ZnO Nanowire Lasers and Waveguides.// *Phys. Chem. B*, v.107 (34), 8816-8828, 2003.

Park Y.S., Schneider J.R. Index of Refraction of ZnO // J. Appl. Phys. V.39(7), 3049, 1968.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТОЛЩИНЫ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЁНОК АЛЮМИНИЯ И ИХ РАБОЧИХ СПЕКТРОВ В ВИДИМОМ И БЛИЖНЕМ ИК ДИАПАЗОНАХ

<u>А.С. Мазинов</u>, А.И. Шевченко, Н.И. Карпенко, А.С. Борсук, Н.Э. Арутинов

Физико-технический институт Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского, Россия, 295007, Симферополь, просп. Ак. Вернадского, 4 Тел. (3652)608260, e-mail: fotoenergy@gmail.com

Наноразмерные элементы всё больше используются в различных современных оптоэлектронных приборах и их функциональных элементах, например, микросхемах, контактных системах, фотовольтаических структурах, приборах для передачи информации и т.д. [1-3].

При нанометровых толщинах свойства материалов, в том числе оптические, меняются существенным образом при незначительном изменении их толщины. Появляются квантоворазмерные эффекты.

Представляет интерес изучение взаимосвязи спектров пропускания и отражения нанометровых плёнок и их толщины [4, 5]. В работе рассмотрены спектры пропускания и отражения плёнок алюминия толщиной 1-7 нм.

Алюминиевые плёнки были получены методом ионного распыления [6]. В качестве подложек выступали стекло и гибкий полимерный материал (лавсан). Для получения плёнок заданной толщины рассчитывалось время их напыления.

На рис. 1 представлены спектры коэффициента пропускания для алюминиевых плёнок толщиной 1-7 нм. В данном случае исключено влияние подложки.

С увеличением толщины плёнки, как и ожидалось, коэффициент пропускания снижается. В данном случае в области 400-1100 нм он составляет 89-96% при толщине 1 нм, 56-65% – 3 нм, 21-40% – 5 нм и 9-19% – 7 нм. Для плёнок толщиной 1 нм наблюдается медленное возрастание коэффициента пропускания

с увеличением длины волны падающего излучения. При других толщинах алюминиевых структур коэффициент пропускания снижается.





Стоит также отметить достаточно большой разброс для коэффициента пропускания в случае плёнок алюминия толщиной 1 HM. Это связано недостаточной С однородностью получающихся алюминиевых структур. Данный эффект, вообусловлен технологических условий первых, влиянием получения на распределение толщины плёночной структуры по площади подложки. Во-вторых, при таких малых размерах по толщине, как известно, металлические плёнки не представляют собой сплошные структуры [7]. Кроме того, под действием кислорода воздуха алюминий окисляется.

Рельеф поверхности алюминиевых плёнок исследовался при помощи атомно-силовой микроскопии. На рис. 2 представлены микрофотографии, а на рис. 3 – профилограммы для плёнок различной толщины.

В целом для всех плёночных структур при площади сканирования в 1 мкм² неоднородности выступают на несколько нанометров, а отдельные частицы – более, чем на 20 нм (рис. 2а).



Рис. 2. Поверхность нанометровых плёнок алюминия. Толщина составляет 1 нм (а), 3 нм (b), 5 нм (c), 7 нм (d)



Рис. 3. Профилограммы для нанометровых плёнок алюминия. Толщина составляет 1 нм (а), 3 нм (b), 5 нм (c), 7 нм (d)

Коэффициент отражения для алюминиевых плёнок (рис. 4) увеличивается с их толщиной и слабо возрастает с увеличением длины волны. При этом в диапазоне 500-850 нм для плёнок

толщиной 1 нм он составляет 9-12%, 3 нм – 22-31%, 5 нм – 53-64% и 7 нм – 63-73%. Значительное отличие в коэффициентах для плёнок толщиной 3 и 5 нм обусловлено или некоторой неточностью определения толщины, или изменением фазы (или строения) алюминиевой структуры. Данный эффект нуждается в дополнительном исследовании.



нм. Толщина составляет 1 нм (·), 3 нм (-), 5 нм (-), 7 нм (-)

В целом метод ионного напыления позволяет создавать металлические плёнки, в том числе и алюминиевые, которые могут применяться в различных областях оптоэлектроники. Использование и усовершенствование промышленных установок позволит наносить плёнки высокой равномерности при значительной вариации их площадей.

Литература

1. Theoretical analysis and modeling for nanoelectronics / G. Baccarani, E. Gnani, A. Gnudi, S. Reggiani // Solid-State Electronics. – 2016. – Vol. 125. – P. 2-13.

2. Cummins C. Using block copolymers as infiltration sites for development of future nanoelectronic devices: Achievements, barriers, and opportunities / C. Cummins, M.A. Morris // Microelectronic Engineering. – 2018. – Vol. 195. – P. 74-85.

3. Thermal and electrical conduction in ultrathin metallic films: 7 nm down to sub-nanometer thickness / H. Lin , S. Xu , X. Wang , N. Mei // Small. – 2013. – Vol. 9, no. 15. – P. 2585-2594.

4. In situ monitoring of electrical resistance during deposition of Ag and Al thin films by pulsed laser deposition: Comparative study / N. Abdellaoui, A. Pereira, M. Novotny [et al.] // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 418. – P. 517-521.

5. Axelevitch A. Investigation of optical transmission in thin metal films / A. Axelevitch, B. Gorenstein, G. Golan // Physics Procedia. – 2012. – Vol. 32. – P. 1-13.

6. Влияние структуры подложек на поглощающие свойства нанометровых проводящих пленок / С.П. Арсеничев, М.В. Глумова, Е.В. Григорьев [и др.] // 27-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо'2017). Севастополь, 2017. С. 972-978.

7. Спектральные характеристики пленок хрома нанометровой толщины в терагерцовом диапазоне частот / В.Г. Андреев, А.А. Ангелуц, В.А. Вдовин, В.Ф. Лукичев // Письма в ЖТФ. – 2015. – Т. 41, вып. 4. – С. 52-60.

Abstract. The spectra of transmittance and reflection coefficients for films of aluminium 1-7 nm thick have been considered. The films were obtained by ion sputtering. Glass and lavsan served as substrates. Surface microphotographs and profilograms obtained using atomic force microscopy with a scanning area of $1 \mu m^2$ are presented.

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МОНОАРСЕНИДОВ ИОННЫМ ПУЧКОМ

<u>С.Н. Чеботарев¹</u>, Г.А. Еримеев¹, А.В. Варнавская¹, Л.М. Гончарова¹, Л. Туель^{1,2}, А.А.А. Мохамед^{1,3}

¹Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 346428, Россия, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132 ²Université de Boumerdès, 35000, Algeria, Boumerdès, Avenue de l'Independance ³Sana'a University, Yemen, Sana'a, PO Box 1247 chebotarev.sergei@gmail.com

В настоящее время большой научный интерес представляют наногетероструктурные полупроводники, которые являются перспективными материалами для создания фотоэлектрических преобразователей, лазеров, сенсоров и устройств фотоники [1,3]. В данной работе будут продолжены исследования гетероструктур Ge/Si и InAs/GaAs, которые были начаты и описаны в работах [3– 6].

Исследование наноструктурированных поверхностей проводилось с использованием двухкомпонентных модельных полупроводников GaAs и InAs, выращенных на двух выбранных типах полупроводниковых подложек с кристаллографической ориентацией (001).Эксперименты проводились В высоковакуумной камере с уровнем остаточного давления 10-6 Па. Ионный пучок формировался источником Кауфмана с тремя управляющими электродами, обеспечивающего регулировку энергии бомбардирующих ионов. Диаметр пучка составлял 3 см, энергия – E = 1 кэB, расстояние до подложки – 12 см. Держатель подложки обеспечивал регулировку наклона образца θ В интервале от 0° до 90°, а также допускал азимутальное вращение. равнялась $T_{\text{под}} = 450$ Температура подложек °C. Величина ионного потока составляла $f = 1, 4 \cdot 10^{18}$ см⁻²

Для определения скорости формирования волнообразной поверхности для однородного потока ионов f, падающего под углом φ , было предположено, что поверхность волны достаточно

хорошо аппроксимируется окружностью радиуса *R*, а ион, сталкивающийся с поверхностью, вносит вклад в распыление. Учитывая сделанные предположения получим:

$$v(\varphi, R) = \frac{\Xi E f a}{\sqrt{2\pi} \alpha \beta} B_1^{-1/2} exp\left(-\frac{a^2}{2\alpha^2} + \frac{A^2}{2B_1}\right) \left[cos\varphi + \Gamma_1(\varphi)\frac{a}{R}\right]$$

ГДе $\xi = x/R$, Ξ – константа, пропорциональная мощности
осаждения, $\Gamma_1(\varphi) = \frac{A}{B_1} sin\varphi - \frac{B_2}{2B_1} \left(1 + \frac{A^2}{B_1}\right) cos\varphi - \frac{AC}{B_1^2} \left(3 + \frac{A^2}{B_1}\right) cos\varphi.$

На рис. 1 представлены графические данные о зависимости длины волнообразной поверхности для различных углов.



Рис. 1. Зависимость длины волны рифленой поверхности GaAs и InAs от угла падения ионного пучка

Для поверхности GaAs минимальная длина волны составила 48 нм, а для InAs она превысила 65 нм. При углах 40-50° наблюдалось незначительное уменьшение длины волны. Затем проявился устойчивый рост, завершающийся при некотором критическом угле формированием неупорядоченной дефектной структуры. Для GaAs он составил $\theta_{\rm kp}$ =72°, а для InAs – $\theta_{\rm kp}$ =78°. Отметим, что за пределами критического угла происходит значительное увеличение длины волны рифленой поверхности, которая на порядок значений длин волн увеличивается, формируемых при докритических углах падения.

В диапазоне углов 20 – 40° гистограммы имеют два максимума. Кинетические неустойчивости данного типа, повидимому, связаны с проявление на границах барьеров Эрлиха-Швобеля. При углах падения, близких к нормальному ($\theta=20^\circ$) ширина пятна достаточно узкая и симметрично расположена относительно начала координат. Это указывает на формирование волнообразной поверхности симметричной С четкими фасетированными гранями. При более скользящих углах падения $(\theta = 60^{\circ})$ шире пятна становятся проявляется И ИХ несимметричность, что указывает на развитие неупорядоченной анизотропной волнообразной структуры. При критических углах (для GaAs – $\theta_{\kappa p}$ =72°) пятно становится овальным, ориентируясь вдоль направления падения ионного пучка (рис. 2).



Рис. 2. Примеры отдельных структур, сформированных на поверхности GaAs(001) при докритических углах падения ионов аргона

Эволюция фасетированной волнообразной поверхности при варьировании угла падения ионного пучка представлена на рис. 3.



Рис. 3. Зависимость угла фасетации от направления пучка

Угол фасетации определялся между ДВУМЯ склонами волнообразной поверхности. Увеличение угла падения ионного пучка привело к незначительному росту угла фасетации, который по достижению 40° для GaAs и 50° для InGa резко уменьшался до нулевых значений, наблюдаемых при критических углах $\theta_{\rm kp}$. быть объяснена Наблюдаемая ЭВОЛЮЦИЯ может наличием диффузии энергетических барьеров на ПУТИ поверхностной адатомов.

Таким образом, было получено выражение для оценки скорости осаждения. Установлено, что при скользящем падении пределами критического угла происходит значительное 3a возрастание длины волны рифленой поверхности. Минимальная длина волны для GaAs составила 48 нм, а для InAs она превысила 65 Также HM. была предложена модель формирования периодически модулированной упорядоченной волнообразной структуры и определен угол падения для GaAs он составил 40° и для InGa – 50°, с которого можно наблюдать резкое уменьшение угла фасетации до нулевых значений.

Литература

1. Isaev V. A., Ignatiev B. V., Lebedev A. V., Avenesov S. A., Plautskiy P. G. The czochralski growth and structural investigations of $Ba(MoO_4)_x(WO_4)_{1-x}$ solid solution single crystals // Journal of Crystal Growth. 363, 226 (2013).

2. Kitamura S., Senshu M., Katsuyama T., Hino Y., Ozaki N., Ohkouchi S., Sugimoto Y., Hogg R.A. // Nanoscale Research Letters. 10, 231 (2015).

3. Chebotarev S. N., Pashchenko A. S., Lunin L. S., Irkha V. A. Features in the formation of Ge/Si multilayer nanostructures under ion-beam-assisted crystallization // Technical Physics Letters. 39, 726 (2013).

4. Chebotarev S.N., Pashchenko A.S., Williamson A., Lunin L.S., Irkha V.A., Gamidov V.A. // Technical Physics Letters. 41, 661 (2015).

5. Chebotarev S.N., Pashchenko A.S., Lunin L.S., Irkha V.A. // Nanotechnologies in Russia. 11, 435 (2016).

6. Chebotarev S. N., Pashchenko A. S., Lunin L. S., Zhivotova E. N., Erimeev G. A., Lunina M. L. Obtaining and doping of InAs-

QD/GaAs(001) nanostructures by ion beam sputtering // Beilstein Journal of Nanotechnology. 8, 12 (2017).

Abstract. An expression is obtained for estimating the etching rate of a nanostructured surface by an ion beam. The influence of the direction of incidence of the ion beam on the angle of the faceting was studied. The experimental regularities of the ordering of a wave structure on the surface of monoarsenides under bombardment by ions are investigated. The effect of subcritical angles of beam incidence on the surface facet parameters is described.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ОКРУЖЕНИЯ НА ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Ag₂S

<u>И.Г. Гревцева</u>, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко, Л.Ю. Леонова, С.В. Асланов

ФГБОУ«Воронежский государственный университет», Россия, 39406, г. Воронеж, Университетская площадь, 1. grevtseva_ig@inbox.ru

В настоящее время актуальной признается разработка и использование коллоидных квантовых точек (КТ) Ад₂S В качестве люминесцентных маркеров биообъектов для in vitro и in vivo приложений за счет их интенсивной люминесценции в области терапевтического окна прозрачности биотканей (900-1400 нм). Однако, деградация спектральных свойств КТ Ag₂S по возбуждающего излучения воздействия значительно мере ограничивает применимость КТ Ag₂S [1-3]. Решением проблемы фотостабильности спектральных свойств КТ Ag₂S может стать поверхностного окружения, подбор В сочетании С инициированием процессов фоторастворения КТ, залечиванием условиях фотовозбуждения. интерфейсных дефектов В Отсутствие данных о закономерностях влияния поверхностного окружения на фотостабильность люминесцентных свойств КТ обусловлено фотофизических Ag_2S сложностью И фотохимических процессов инициируемых излучением на интерфейсе КТ Ag₂S.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния поверхностного окружения на фотостабильность спектральных свойств КТ Ag₂S.

 Ag_2S получали Коллоидные КТ водной В рамках однокомпонентной методики синтеза, где в качестве источника Ag^+ выступал водный раствор $AgNO_3$, а в качестве источника S⁻ и одновременно пассиватора интерфейсов КТ молекулы тиолсодержащих кислот (2-меркаптопропионовая кислота (2-MPA), L-цистеин (L-Cys) и тиогликолевая кислота (TGA)) (далее КТ Ag₂S/2-MPA, КТ Ag₂S/L-Cys и КТ Ag₂S/TGA соответственно).

Анализ ПЭМ-изображений свидетельствует о формировании монодисперсных КТ $Ag_2S/2$ -MPA, КТ Ag_2S/L -Cys и КТ Ag_2S/TGA , значения размеров которых близки и составляют 2.3±0.5 нм, 2.1±0.5 нм и 2.0±0.5 нм соответственно. Данные ПЭМ высокого разрешения показали дифракцию на (031) атомных плоскостях нанокристаллов Ag_2S с моноклинной решеткой ($P2_1/c$).



Рис.1. Спектр оптического поглощения (а), спектр фотолюминесценции (б) и временные зависимости интенсивности фотолюминесценции от времени действия возбуждающего излучения с длиной волны 405 нм и мощностью 100 мВт (в) ансамблей коллоидных КТ Ag₂S/2-MPA – 1; КТ Ag₂S/L-Cys – 2; КТ Ag₂S/TGA – 3; КТ Ag₂S/TGA в присутствии дополнительного источника серы – 4

В спектрах оптического поглощения ансамблей КТ Ag₂S/2-MPA, КТ Ag₂S/L-Cys наблюдали слабовыраженную особенность в области 550-650 нм (рис. 1(a), 1,2). Значение энергии образцов, исследованных экситонного перехода ДЛЯ установленное из второй производной спектра оптической плотности КТ Ag₂S по энергии кванта излучения $d^2D/d(\hbar\omega)^2$, составило 2.02±0.02 и 2.05±0.02 эВ соответсвенно. Для КТ наблюдали Ag₂S/TGA в спектре поглощения отчетливый максимум при 590 нм (2.1 эВ) (рис. 1(а), 3). Значения энергии экситонного перехода, исследуемых ансамблей коллоидных КТ Ag₂S, значительно превышают ширину запрещенной зоны монокристалла Ag₂S с моноклинной кристаллической решеткой (1.0 эВ) [4], что является проявлением размерного эффекта.

Для коллоидных КТ $Ag_2S/2$ -MPA и КТ Ag_2S/L -Cys характерна ИК люминесценция с максимумом 1270 нм и 1100 нм

соответственно (рис. 1(б), 1,2). Значительный стоксов сдвиг полосы люминесценции относительно энергии экситонного перехода в поглощении, а также ее полуширина указывают на рекомбинационный характер наблюдаемого свечения коллоидных КТ Ag₂S/2-MPA и КТ Ag₂S/L-Cys. Значительное смещение максимума люминесценции близких по размеру КТ пассивирующего Ag_2S при замене агента указывает на поверхностную центров природу ИК ИХ люминесценции. Возможно, поляризующее действие функциональных групп молекул 2-MPA и L-Cys сказывается на положении максимума свечения, а также их функциональные группы могут входить в состав центров люминесценции КТ Ag₂S.

Для КТ Ag₂S/TGA в спектре люминесценции наблюдали узкий пик с макимумом при 620 нм (рис. 1(б), 3). Наблюдаемое свечение отнесено к экситонной люминесценции КТ Ag₂S/TGA.

По мере воздействия возбуждающего излучения с длиной волны 405 нм (100 мВт) на ансамбли коллоидных КТ Ag₂S наблюдали деградацию их люминесцентных свойств (рис. 1(в), 1-3). Заметное снижение интенсивности ИК люминесценции (55%) наблюдалось для ансамблей коллоидных КТ Ag₂S/TGA (рис. 1(в), Отметим. что деградация экситонной 3). люминесценции является обратимой. Для ансамблей коллоидных КТ Ag₂S/L-Cys наблюдался резкий спад интенсивности люминесценции на 30%, люминесценции интенсивность практически а затем не изменялась (рис. 1(в), 2). Интенсивность люминесценции КТ Ag₂S/2-MPA оставалась стабильной в течении 1000 с воздействия 1). Важно отметить, излучения (рис. 1(B), что спектры оптического поглощения исследуемых ансамблей КТ Ag₂S и положение максимума полосы люминесценции после облучения не изменялись. Это обстоятельство указывает на то, что процесс фототравления КТ Ag₂S не оказывает заметного влияния на исследуемые особенности или отсутствует.

Ранее в работе [1], нами был продемонстрирован эффект обратимой полной деградации рекомбинационной люминесценции (1020 нм) ансамблей КТ Ag₂S/TGA (2.6 нм), синтезированных в присутствии дополнительного источника серы (Na₂S) (рис. 1(в), 4), под воздействием излучения с длиной волны 445 нм (100 мВт). Наблюдаемый эффект был обусловлен

действием формированием под возбуждения каналов безызлучательной рекомбинации. Этот процесс может быть неравновесных носителей заряда обеспечен захватом на локализованные состояния интерфейсов КТ и образованием, например, фотолитических атомов серебра с последующим их укрупнением в малоатомные кластеры (центры безызлучательной рекомбинации). которые распадаются при повышенной температуре и в темноте, обеспечивая обратимость деградации свечения. Вероятно, формирование КТ Ag₂S/TGA в условиях избытка серы (в присутствии Na₂S) способствует увеличению поверхностных дефектов кристаллической концентрации как подавление экситонной структуры КΤ И следствие люминесценции счет носителей 3a захвата заряда поверхностными дефектами, конкурирующего с заполнением электронами низших экситонных состояний и связанными с излучательными ЭТИМИ состояниями переходами. Однокомпонентная методика синтеза, вероятно, способствует Ag_2S/TGA формированию КΤ меньшей концентрацией С дефектов, обуславливает поверхностных что возможно И экситонный характер люминесценции и уменьшение степени ее деградации действием излучения. Стабильность под интенсивности люминесценции к воздействию излучения в случае КТ Ag₂S/L-Cys и КТ Ag₂S/2-MPA вероятно может быть обусловлена устранением оборванных связей на интерфейсах КТ Ag₂S локализацией носителей заряда объеме КΤ И В функциональными группами молекул L-Cys и 2-MPA в условиях фотовозбуждения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№18-32-00497 мол_а).

Литература

- 1. М.С. Смирнов и др., Опт. и спектроск., 124, 648-653 (2018).
- 2. С.В. Ремпель и др. ФТТ, **8**, 1604-1611 (2017).
- 3. J. Sun, et. al., J. Phys. Chem. Lett., 5(4), 659-665 (2014).
- 4. S. Lin, et. al., J. Phys. Chem. C., 119(1), 867–872 (2015).

Abstract. Results of investigations of the influence of the surface environment on luminescent properties of colloidal Ag_2S quantum dots (QDs) are presented. The reversible degradation of luminescence intensity of Ag_2S QDs/TGA is due to the photochemical reaction of the formation of new channels of nonradiative recombination under excitation. The stability of the luminescence intensity of Ag_2S QDs / L-Cys and Ag_2S QDs/2-MPA to excitation is due to the removal of broken bonds on the interfaces Ag_2S QDs and localization of charge carriers in the volume of QDs. It is provided by the functional groups of L-Cys and 2-MPA molecules under photoexcitation conditions.

КИНЕТИКА ПРИМЕСНОГО ТУШЕНИЯ В ПОРОШКЕ ГИДРОКСИАПАТИТА Nd³⁺:Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂: САМОТУШЕНИЕ (Nd*-Nd) И ТУШЕНИЕ (Nd*-OH⁻)

<u>Е.А. Вагапова^{1,2}</u>, А.В. Попов¹, Е.О. Орловская¹, Z. Stankeviciute³, А. Kareiva³, А.Е. Баранчиков⁴, Л.Д. Исхакова⁵, I. Sildos², U.Mäeorg⁶, С.Г. Федоренко⁷, Ю.В. Орловский^{1,2}

¹Институт Обшей Физики РАН им. А.М. Прохорова, ул. Вавилова 38, 119991, Москва, Россия ²Institute of Physics, University of Tartu, W.Ostwaldi st.1, Tartu 50411, Estonia ³Department of Inorganic Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania ⁴Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский проспект, 31, 119991, Москва, Россия ⁵Научный центр волоконной оптики РАН, ул. Вавилова 38, 119991, Москва, Россия ⁶Institute of Chemistry, University of Tartu, Ravila 14a, 50411, Tartu, Estonia ⁷Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения РАН, ул. Институтская 3, Новосибирск, Россия

katherinavagapova@gmail.com

Большой интерес к исследованию минералов из группы апатитов и, в частности, гидроксиапатита $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$, связан в первую очередь с их совместимостью с биотканями человека. В настоящее время синтетический гидроксиапатит находит применение во многих областях биомедицины, таких как травматология, ортопедия, стоматология и др. [1, 2].

Легирование нанокристаллов люминесцентными редкоземельными (РЗ) ионами позволяет контролировать их кристалличность с помощью метода "energy transfer probe" [З]. Метод основан на анализе кинетики примесного тушения люминесценции. Основные преимущества метода это неинвазивность, а также более высокая чувствительность по сравнению с другими известными исследования методами кристаллической структуры. Как показали исследования наночастиц Nd³⁺: YPO₄, вид кинетики тушения люминесценции надежным инструментом может быть для определения положения и количества тушащих ОН акцепторов, которые проникают в наночастицы в результате их синтеза водными методами «мягкой» химии [3]. Также в гидроксиапатите в кристаллической уже присутствуют структуре решетки молекулярные ОН группы, которые также могут выступать акцепторами, тушащими люминесценцию примесных ионов.

В структуре гидроксиапатита есть две позиции Ca²⁺, имеющие разную точечную симметрию: $Ca(I) - C_3$ и $Ca(II) - C_s$. Исследования, проведенные для гидроксиапатита, легированного ионами Eu³⁺, показали, что наиболее вероятно замещение Ca²⁺ на Eu^{3+} в позиции I, с локальной зарядовой компенсацией кислорода (О²⁻) [4]. междоузельным ионом В работе [5] гидротермальным методом были синтезированы и исследованы люминесцентные свойства наночастиц Nd³⁺: Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ размерами до 100 нм. Однако, глубина записи, например, составила люминесценции всего 2 порядка кинетики интенсивности, что не позволяет анализировать дальние стадии тушения люминесценции, кинетики примесного несущую важную информацию о некристалличности наночастиц.

В данной работе была исследована кинетика тушения люминесценции для концентрационной серии микропорошков гидроксиапатита $Ca_{10-x}Nd_x(PO_4)_6(OH)_2$, где x = 0.01, 0.1, 0.5, 1, 3, 5.5, 11, 18.5, 29.5, 50.2. Выбор иона Nd³⁺ в качестве легирующего иона обусловлен тем, что его спектральные линии поглощения и люминесценции лежат в, так называемом, первом биологическом окне прозрачности (750-950 нм), что позволяет неинвазивно контролировать деградацию биоматериала на глубине до 1 см. Образцы имеют гексагональную структуру (рис. 1) с параметрами решетки a = 0.9419 нм, c = 0.6884 нм [6].

Все порошки были синтезированы золь-гель методом. После синтеза порошки дважды подверглись отжигу при температуре 1000°С в течение 24 часов. Морфология частиц была исследована с помощью XRD (рис. 2), SEM (рис. 3), FTIR (рис. 4).



Рис. 1. Структура гидроксиапатита Са₁₀(РО₄)₆(ОН)₂



Рис. 2. Спектры XRD исследуемых образцов $Ca_{10-x}Nd_x(PO_4)_6(OH)_2$: а) для образцов с маленькими концентрациями Nd^{3+} (x = 0.1, 0.5, 1.0 ат.%); б) для больших концентраций Nd^{3+} (x = 18.5, 29.5, 50.2 ат.%). Примесные пики отмечены *



Рис. 3. Снимки SEM образца Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂:1 ат.% Nd³⁺



Рис. 4. Спектры FTIR образцов Ca_{10-x}Nd_x(PO₄)₆(OH)₂ (x = 0.1, 5.5, 11, 29.5)

Как видно по представленным спектрам FTIR (рис. 4), образцы с содержанием 0.1 и 5.5 ат.% Nd³⁺¹имеют две линии в диапазоне 3500 - 3600 см⁻¹. Образец с 11 ат.% Nd³⁺ имеет только 3500-3600 см⁻¹. Увеличение диапазоне одну линию В Nd^{3+} 29.5 ат.% приводит к уменьшению ЛО концентрации интенсивности пиков в диапазоне 3500-3600 см⁻¹, вместо них появляется выраженный пик на 3100 см⁻¹. Это значит, что последний образец может иметь сильно связанные ОН группы. Обычно ОН группы проявляются в диапазоне около 3400 см⁻¹. Однако если материал не содержит много воды, тогда пики, принадлежащие ОН группам смещаются в сторону больших энергий и ширина линии уменьшается. Иногда можно наблюдать острый пик и рядом широкую линию ОН связи. Это эффект водородной связи между двумя разными ОН группами. На представленных спектрах видно, что для некоторых волновых чисел величина пропускания превышает 100%. Это может быть связано с люминесценцией ионов Nd³⁺ с низколежащих уровней: 4 I_{11/2} в диапазоне около 2000 см⁻¹ и 4 I_{13/2} в диапазоне около 4000 наблюдается влияние концентрации Nd^{3+} CM^{-1} . Также пропускание в диапазоне 1030 см⁻¹. При замещении иона Ca²⁺ на ион Nd³⁺, аналогично связям Ca-O-P, появляются связи Nd-O-P.

Запись кинетики люминесценции уровня ${}^{4}F_{3/2}$ иона Nd³⁺ для всех образцов, находящихся при комнатной температуре,

переходе ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$ методом проводилась на времяразрешенного счета одиночных фотонов на длине волны возбуждения $\lambda = 803$ нм и регистрации $\lambda = 857$ нм (рис. 5). Кинетика примесного тушения была получена путем деления экспоненциальную люминесценции кинетики на кинетику излучательного распада с радиационным временем жизни $\tau_{\rm R}$ $(N(t) = I(t)/\exp(-t/\tau_R))$. Радиационное время жизни было измерено по образцу с минимальной концентрацией Nd^{3+} и составило $\tau_R =$ 267 мкс (рис. 6).



Рис. 5. Измеренная кинетика люминесценции микрочастиц гидроксиапатита $Ca_{10-x}Nd_x(PO_4)_6(OH)_2$ для всей концентрационной серии на длине волны возбуждения $\lambda = 803$ нм и регистрации $\lambda = 857$ нм: а) – малые и средние концентрации Nd^{3+} (0.1 – 11 ат.%); б) – большие концентрации Nd^{3+} (18.5, 29.5, 50.2 ат.%)



Рис. 6. Кинетика затухания люминесценции микрочастиц $Ca_{10-x}Nd_x(PO_4)_6(OH)_2$, x = 0.01 ат.% Nd^{3+} (черная) и экспонента, с показателем 267 мкс (красная)

Тушение люминесценции ионов Nd³⁺ в гидроксиапатите может осуществляться по двум каналам: самотушение (Nd* - Nd) и тушение (Nd* - OH). В ранних работах по анализу экспериментальной кинетики тушения РЗ ионов в кристаллах и нанокристаллах не учитывались различия между каналами

самотушения и тушения. В работе [7] было предложено расширенное теоретическое описание кинетики самотушения люминесценции и проведены эксперименты на кристаллах Nd³⁺: LaF₃, в которых вклад в кинетику от тушения на OH акцепторах отсутствует. Анализ полученных результатов показал хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных для случая самотушения. гидроксиапатите, легированным В ионами ситуация тем, неодима, осложняется что присутствуют дополнительные акцепторы, ОН⁻ группы, которые являются как частью кристаллической структуры, так и могут выступать в качестве компенсатора заряда при замещении ионов Ca²⁺ на ионы Nd³⁺. В этом случае имеются два канала тушения, которые микропараметрами характеризуются **ДВУМЯ** элементарного взаимодействия парах донор-акцептор В $W_{DA}(Nd * -Nd) = C_{DA}(Nd * -Nd) / R^{s}(Nd * -Nd)$ И $W_{DA}(Nd*-OH) = C_{DA}(Nd*-OH) / R^{s}(Nd*-OH),$ где $W_{DA}(Nd*-OH)$, где $W_{DA}(Nd*-OH)$ Nd).

 $W_{\rm DA}(\rm Nd^* - OH)$ – скорости донорно-акцепторного переноса по каналам (Nd* - Nd) и (Nd* - OH) соответственно, R(Nd* - Nd) и R(Nd* - OH) – расстояния между донором и соответствующим мультипольность акцептором, донор-акцепторного S _ взаимодействия (s = 6 для диполь-дипольного, s = 8 для дипольи т.д.); C_{DA}(Nd*-Nd) и $C_{DA}(Nd^*-OH)$ квадрупольного, микропараметры (константы) элементарного донорноакцепторного взаимодетвия.

Кинетика примесного тушения N(t) имеет несколько стадий, вид и наличие которых зависят, в том числе, и от концентрации доноров и акцепторов. При малых концентрациях доноров вклад миграции энергии по донорам пренебрежимо мал, и, поэтому, возбуждение тушится в месте, где оно возникло. Стадия кинетики примесного тушения, где влияние миграции энергии по донорам не проявляется, называется статической. В общем случае статическую стадию можно разделить на две. Первая – стадия упорядоченного распада. Данная стадия в случае одного типа акцепторов описывается следующим простым выражением [8]

$$N_{ord}(t) = \exp(-W_{ord}t)$$
(1)

Скорость упорядоченной стадии определяется как

$$W_{ord} = c_A C_{DA} P, \qquad (2)$$

 $P = \sum_{i=1}^{N} R_i^{-s}$ где c_A – относительная концентрация акцепторов, – решеточная сумма по всем возможным узлам акцептороной подрешетки.

После упорядоченной статической стадии наступает неэкспоненциальная разупорядоченная статическая стадия. В случае равномерного и равновероятного распределения акцепторов в пространстве акцепторов размерностью *D*, при усреднении по скоростям донорно-акцепторных взаимодействий с разными расстояниями в паре донор-акцептор, данная стадия описывается функцией [9]

$$N(t) = \exp(-\gamma_A t^{D/s}) \tag{3}$$

где γ_A – макропараметр переноса энергии, который для произвольных мультипольности и размерности пространства акцепторов определяется как

$$\gamma_A = V_D \Gamma (1 - D / s) n_A C_{DA}^{D/s} \tag{4}$$

где n_A – абсолютная концентрация акцепторов и Г – гамма функция. Фактор V_D зависит от размерности пространства акцепторов: для D = 1, $V_D = 2$; для D = 2, $V_D = \pi$; для D = 3, $V_D = 4\pi/3$.

В случае диполь-дипольного (s = 6) донорно-акцепторного взаимодействия, которое выполняется в нашем случае, и D = 3, получается следующие выражения:

$$N(t) = \exp(-\gamma_A t^{1/2}) \tag{5}$$

$$\gamma_A = (4/3)\pi^{3/2} (n_A \sqrt{C_{DA}})$$
(6)

Таким образом, из экспериментальной кинетики примесного статического тушения люминесценции N(t), перестраивая ее в специальных координатах (рис. 7), по тангенсу угла наклона на неупорядоченной статической стадии кинетики примесного тушения $tg\varphi = \frac{1}{2}$ можно определить размерность пространства расположения акцепторов как D = 3.

Граничное время *t*₁ между упорядоченной и неупорядоченной стадиями статического тушения зависит от

макропараметра переноса энергии C_{DA} и минимального расстояния R_{\min} между донором и акцептором и не зависит от концентрации [8]

$$t_1 = \frac{R_{\min}^{6}}{C_{DA}} \tag{7}$$

Упорядоченная стадия характеризуется процессами тушения и самотушения на ближайших акцепторах. В простейшем случае без учета корреляции скорость упорядоченной стадии аддитивна по вкладам от каналов тушения и самотушения и может быть записана как [7]

$$W_{ord} = W_{ord} (Nd * -Nd) + W_{ord} (Nd * -OH) =$$

= $c_A \cdot (Nd) \cdot C_{DA} (Nd * -Nd) \cdot P(Nd * -Nd) + c_A (OH) \cdot C_{DA} (Nd * -OH) \cdot P(Nd * -C$ (8))

Предполагая, что при минимальной концентрации Nd^{3+} , равной 0.01 ат.% вклад от переноса (Nd* - Nd) пренебрежимо мал, будем считать, что W_{ord} (Nd* - OH) = 0.003 µs⁻¹ (рис. 8а).

Далее $C_{\text{DA}}(\text{Nd*} - \text{OH})$ рассчитываем как

$$C_{DA}(Nd * -OH) = \frac{W_{ord}(Nd * -OH)}{P(Nd * -OH) \cdot c_A}$$
(9)

При расчете скорости упорядоченной стадии, принималось допущение, что ионы Nd^{3+} , согласно работе [4], замещают ионы Ca^{2+}

только в двух позициях, относящихся к CaI. Усредненная решеточная сумма для них составила $P(Nd^*-OH) = 170 \text{ нм}^{-6}$, и таким образом $C_{DA}(Nd^*-OH) = 0.018 \text{ нм}^{-6}/\text{мс}$.

При пренебрежении корреляционным членом неупорядоченную стадию статического тушения также можно считать аддитивной по вкладам тушения и самотушения [7]. При неупорядоченном статическом распаде тушение и самотушение осуществляется на более удаленных акцепторах, чем на упорядоченной статической стадии ($R >> R_{min}$). Предполагая, что концентрация OH акцепторов остается постоянной при росте концентрации ионов неодима, и аппроксимируя зависимость $\gamma_{meas.} - \gamma_{(Nd-OH)}(0.01\% Nd^{3+})$ от концентрации примеси n_{Nd} линейной функцией вплоть до 3 ат.% Nd³⁺, по ее тангенсу угла наклона (рис. 10), согласно формуле (5), был определен микропараметр $C_{DA}(Nd^* - Nd) =$

0.044 nm⁶/ms. Таким образом микропараметры тушения на двух типах акцепторов получились одного порядка величины.

Зная микропараметр переноса энергии $C_{DA}(Nd^* - Nd)$ и R_{min} = 3.424 Å, по формуле (7) было определено граничное время между упорядоченной и неупорядоченной статическими стадиями, которое составило t_1 = 36.6 µs и lg(t_1) = 1.56 lg [µs] (рис. 7a).



Рис. 7. Кинетика примесного тушения N(t) для концентрационной серии микропорошков гидроксиапатита, легированного ионами Nd³⁺, перестроенная в специальных координатах. Синие прямые – tg φ = 1; красные – tg φ =1/2: а) – малые и средние концентрации Nd³⁺ (0.1 – 11 ат.%); б) – большие концентрации Nd³⁺ (18.5, 29.5, 50.2 ат.%)



Рис. 8. Кинетика примесного тушения N(t) для концентрационной серии микропорошков гидроксиапатита, легированного ионами Nd³⁺, перестроенная в специальных координатах для определения скорости упорядоченного распада W_{ord}. Наклоны линейных участков для каждой концентрации показаны синими прерывистыми линиями:
а) – малые и средние концентрации Nd³⁺ (0.1 – 11 ат.%);

б) – большие концентрации Nd³⁺ (18.5, 29.5, 50.2 ат.%)



Рис. 9. Кинетика примесного тушения концентрационной *N*(*t*) серии микропорошков гидроксиапатита, легированного ионами Nd³⁺, перестроенная в специальных координатах для определения макропараметра переноса энергии *γ*_A. Наклоны линейных участков показаны красными прерывистыми линиями: а) – малые и средние концентрации Nd³⁺ (0.1 – 11 ат.%); б) – большие концентрации Nd³⁺ (18.5, 29.5, 50.2 ат.%)



Рис. 10. Зависимость макропараметра γ_{meas.}(Nd*-Nd) от абсолютной концентрации Nd³⁺ при вычитании минимального значения макропараметра γ(Nd*-OH)=0.01 μs^{-1/2}, определенного экспериментально для концентрации 0.01ат.% Nd

В дальнейшем мы предполагаем, использую теоретические выкладки работы [7], проанализировать кинетику примесного тушения люминесценции для концентраций неодима выше 3 ат.% с учетом миграции энергии по ионам неодима, ускоряющей тушение люминесценции, и определить микропараметр миграции энергии $C_{\text{DD}}(\text{Nd}^* - \text{Nd})$, а также ее тип, прыжковая или диффузионная.

Работа поддержана Российским научным фондом (проект РНФ № 16-12-10077).

Литература

1. H. Oonishi, *Biomaterials*, **1993**, 12, 171-178

2. J.M. Triglia, C.Scheiner, J. Gouvernet, M. Cannoni, Arch. Otolar. Head & Neck Surg., 1993,119, 87-91

3. E.V. Samsonova, A.V. Popov, A.S. Vanetsev, K. Keevend,

E.O. Orlovskaya, V. Kiisk, S. Lange, U. Joost, K. Kaldvee, U. Maeorg, N.A Glushkov, A.V. Ryabova, I. Sildos, V.V. Osiko, R. Steiner,

V.B. Loschenov, Y.V. Orlovskii, PCCP, 2014, 16, 26806-26815

4. T. Lima, M. Valerio, J. Lumin., 2018, 201, 70-76

5. K. Gayathri, G.A. Kumar, S. Manrique, C. Santhosh, D. K. Sardar, *J. Lumin.*, **2017**,185, 180-186

6. В.П. Орловский, Г.Е. Суханова, Ж.А. Ежова, Г.В. Родичева, Гидроксиапатитная биокерамика, Ж. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, **1991**, 36, 683-690

7. S.G. Fedorenko, A.V. Popov, E.A. Vagapova, A.E. Baranchikov, Yu.V. Orlovskii, *J. Lumin.*, **2018**, 198, 138-145

8. V.P. Sakun, Fiz. Tverd. Tela, 1972, 14, 2199-2210

9. P. Levitz, J. M. Drake, J. Klafter, J. Chem. Phys., 1988, 89, 5224-5236

Abstract. The fluorescence kinetics for a wide concentration series of neodymium ions of hydroxyapatite powders $Ca_{10-x}Nd_x(PO_4)_6$ (OH), where x = 0.01, 0.1, 0.5, 1, 3, 5.5, 11, 18.5, 29.5, 50.2 is measured. The fluorescence impurity quenching kinetics is studied. The microparameters of energy transfer along the self-quenching channel (Nd* - Nd) - C_{DA} (Nd* - Nd) and quenching (Nd* - OH⁻) - C_{DA} (Nd* - OH⁻) are determined.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВЫХ И СТЕКЛЯННЫХ РbF₂-Содержащих матриц

<u>О.Б. Петрова¹</u>, К.И. Рунина¹, А.В. Хомяков¹, И.Х. Аветисов¹, М.Н. Маякова², И.В. Тайдаков³

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9.

²Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38 ³Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Россия, 119333,Москва Ленинский просп., д. 53 E-mail: petrova@proriv.ru, тел.: (495) 496-92-69

Гибридные материалы (ГМ) широко применяются в новых приборах пассивной, активной и интегральной оптики И фотоники [1-3]. Основными методами получения ГМ на сегодня являются темплатный синтез, золь-гель синтез [3-4] и другие растворные методы. ГМ на основе β-дикетоновых [5] и 8оксихинолин [6] органических комплексов металлов, полученные в результате реакции расплаве стекла, имеют широкий плавный спектр, охватывающий почти весь видимый лиапазон С координатами цветности, близкими к белому цвету. Наиболее подходящими для получения ГМ по расплавной методике оказались оксифторидные стекла С высоким содержанием фторида свинца [7-8].

Целью работы является получение новых ГМ растворным и расплавным методом с использованием PbF₂-содержащих матриц и сравнение их свойств и механизмов образования люминесцирующих центров.

В качестве органических компонентов ГМ использовали метеллокмплексы: 8-оксихонолят лития (Liq), три-(8-оксихинолят) галлия (Gaq₃), 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-тридекафторо-1-(1-метил-1H-пиразол-4-ил) нонан-1,3- дионато-(1,10-фенантролин) европий (Eu(L¹)₃Phen), обладающие

319

эффективной люминесценцией в голубой, зеленой и красной областях спектра, соответственно, и отдельный лиганд три(4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дион (NTA), не обладающий собственной люминесценцией. В качестве стекломатриц использовали стекла составов: 80PbF₂-20B₂O₃ (M1), 62PbF₂-26B₂O₃-12SiO₂ (M2) и 55PbF₂-30B₂O₃-10SiO₂-5ZnO (M3).

Синтез методом соосаждения проводили в соответствии с процедурой, описанной в [9-11]. Сначала приготовили раствор нитрата свинца в бидистиллированной воде (С = 0,08 М), органические компоненты в концентрации 0,5 масс.% растворяли в этаноле (C = 0,001-0,003 M), затем смешивали растворы и по каплям добавляли фтороводородную кислоту с непрерывным перемешиванием с помощью магнитной мешалки. Полученный осадок декантировали, промывали бидистиллированной водой отрицательной реакции дифениламина достижения на ДЛЯ нитрат-ионы и сушили на воздухе при температуре 40-50°С. При соосаждении фторида свинца получены порошки различной структуры в зависимости от люминофора. Плохо растворимые компоненты (Liq, Gaq₃ и NTA) – приводили к образованию ромбического PbF₂, точно также, как при осаждении И номинально чистого PbF₂ [11], а при соосаждении хорошо растворимого соединения $Eu(L^1)_3$ Phen получена неизвестная фаза (рис.1).



Рис. 1. Рентгенограммы ГМ, полученных растворным методом

На спектрах фотолюминесценции (ФЛ) гибридных материалов видно, что при синтезе из растворов (т. е. при низкой температуре) образуются те же излучающие центры, что и при высокотемпературном синтезе. Полнота синтеза для разных люминофоров отличается. Для Liq (рис. 2) синтез не прошел полностью, ясно, что полоса люминесценции является составной и содержит две полосы - близкие к исходному люминофору (λ^{max} = 450 нм) и близкие к высокотемпературным ГМ (λ^{max} = 500 нм). В случае Gaq₃ и NTA синтез прошел практически до конца, и спектры ГМ, полученных по расплавной и растворной методике, совпадают. Кинетика затухания ФЛ для порошкового препарата Liq моноэкспоненциальна с временем жизни 0,02 мкс, для ГМ, как полученных по расплавной, так и по растворной методике, описывается двумя экспонентами с временами – 0,02 и 0,27 мкс (рис. 3).



Рис. 2. Спектры ФЛ люминофора Liq Рис. 3. Кинетика затухания ФЛ и ГМ на его основе люминофора Liq и ГМ на его основе

Таким образом, как при высокотемпературной реакции в расплавах, как и при низкотемпературной реакции в водных растворах, образуются ГМ с одинаковыми излучающими центрами, по-видимому, связанными с формированием комплексов со свинцом [12].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ грант № 14-13-01074 П.

Литература

1. Kickelbick G. Introduction to Hybrid Materials, in Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications (ed G. Kickelbick), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2007)

2. Schubert U. // Chem. Soc. Rev. (2011) V. 40, pp. 575-582.

3. Lebeau B., Innocenzi P. // Chem. Soc. Rev. (2011) V. 40, pp. 886–906.

4. Sukhyy K.M., Gomza Y.P., Belyanovskaya E.A., Klepko V.V., Shilova O.A., Sukhyy M.P. // *J. Sol-Gel Scien. Tech.* (2015) V. 74, № 2, pp. 472-481.

5. Petrova O.B., Taydakov I.V., Anurova M.O., Akkuzina A.A., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Mozhevitina E.N., Avetissov I.Kh. // *J. Non-Cryst. Sol.* (2015) V. 429, pp. 213-218.

6. Petrova O.B., Anurova M.O., Akkuzina A.A., Saifutyarov R.R., Ermolaeva E.V., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Taydakov I.V., Avetissov I.Ch. // Optic. Mat. (2017) V. 69, pp. 141-147.

7. Bobkova N.M. // *Glass & Ceramics*. (2009) V. 66, № 5-6, pp. 206-209.

8. Anurova M., Runina K., Khomyakov A., Taydakov I., Petrova O., Avetissov I. //Phys. & Chem. of Glas.: Europ. J. Glass Sc. & Tec. Part B, (2018) in press.

9. Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Mayakova M.N., Voronov V.V., Ermakov R.P., Baranchikov A.E., and Osiko V.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* (2011) V. 56, pp. 1525-1531

10. Mayakova M.N., Voronov V.V., Iskhakova L.D., Kuznetsov S.V., and Fedorov P.P. // *J. Fluorine Chem.* 2016, V.187, pp. 33-39.

11. Петрова О.Б., Севостьянова Т.С., Хомяков А.В., Маякова М.Н., Воронов В.В. // Опт. и спектр. **(2017)** Т. 123, № 5, С. 734–744.

12. Najafi E., Amini M. M., Mohajerani E., Janghouri M., Razavi H., Khavasi H.// *Inorg. Chim. Acta* (2013) V. 399, pp. 119–125.

Abstract. The new hybrid materials (HM's) are based on the phosphors used in OLED technology in inorganic PbF_2 -containing matrices: powders PbF_2 and low melting PbF_2 -based oxyfluoride glasses, were synthesized. HM (powders PbF_2 + phosphors) obtained by coprecipitation from aqueous solutions. The effect of organic molecules or molecular fragments on dimention and morphology of

precipitated PbF_2 particles, the luminescence properties of HM both directly after precipitation and drying, and after calcination of powders were investigate. HM (glasses + phosphors) were obtained by the melt process, the phosphor powder was introduced into the melt of the pre-synthesized glasses.

ФТОРОБОРАТНЫЕ И ФТОРОСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, СОАКТИВИРОВАННЫЕ Nd/La, Er/Lu и Er/Yb/Lu

О.Б. Петрова, А.С. Сологуб, А.В. Хомяков

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9.

E-mail: petrova@proriv.ru, meл.: (495) 496-92-69

Оксифторидные стеклокерамические материалы (CKM) объединяют лучшие свойства кристаллических фторидов и оксидных стекол, которые делают их перспективными для легирования ионами редкоземельных металлов (RE) и создания новых лазерных материалов [1]. Оксифторидные свинцовые стекла, состав которых может варьироваться в широких пределах, являются хорошими прекурсорами для СКМ. В большинстве случаев в силикатных [2-3] и боратных [4-6] стеклянных системах получается высокотемпературная кубическая фаза β-PbF₂ (*Fm3m*, тип флюорит), в которую эффективно входят ионы RE. Однако иногда при попытках получения СКМ с большой кристаллической фазы выпадает низкотемпературная доле ромбическая фаза α-PbF₂ (Pnma, тип котуннит), в который RE не встраиваются [4]. Эта фаза резко ухудшает оптические свойства СКМ, вызывая светорассеяние препятствуя лазерной И генерации.

В [7] показано, что достаточно 7-13 ат.% фторида RE для стабилизации кубической фазы через образование твердых растворов, как при контролируемой кристаллизации стекла, так и водных растворов. при соосаждении ИЗ Таким образом, концентрация 1 мол.% REF₃ в исходном стекле позволяет стабилизировать около 10 мол.% кубического твердого раствора на основе β-PbF₂, при последующей кристаллизации начинает выделяться паразитная ромбическая фаза α-PbF₂. При получении СКМ, содержащий одну кубическую кристаллическую фазу, эта фаза будет представлять собой твердый раствор с концентрацией RE 10-13 ат.%, что слишком велико для большинства лазерных и
применений, поскольку люминесцентных ЭТО приводит К концентрационному тушению люминесценции и кооперативным процессам (ап-конверсия, кросс-релаксация и т. д.). В данном исследовании ΜЫ попытались решить ЭТУ проблему. одновременно увеличив общую концентрацию ионов RE в стекле, чтобы стабилизировать большую долю PbF₂ и уменьшить люминесцентного концентрацию агента. Для ЭТОГО ΜЫ легировали исходные стекла парой RE с близкими ионными радиусами, один из которых не имел люминесцирующих f-f переходов (La, Lu) и выполнял только функцию стабилизатора кубической фазы, а другой (Nd, Er, Yb) играл роль центра люминесценции.

Стекла в системах $67PbF_2-33SiO_2$ и $80PbF_2-20B_2O_3$, соактивированные (3 мол.% LaF₃ + 0,5 мол.% NdF₃, 3 мол.% LuF₃ + 0,5 мол.% ErF₃ или 3 мол.% LuF₃ + 0,4 мол.%YbF₃ + 0,1 мол.% ErF₃), синтезированы в закрытых корундовых тиглях при температуре 950-980°C во фторирующей атмосфере в течение 0,25-0,3 ч. Для сравнения в тех же условиях синтезированы стекла, активированные только NdF₃ или ErF₃ в концентрации 1 мол.%. СКМ поучены контролируемой кристаллизацией стекол в различных температурно-временных условиях.

По данным ДТА незначительное изменение концентрации RE примеси (с 1 мол.% до 3,5 мол.%) существенно увеличивает температуру стеклования (от 244 до 300°С для боратной и от 340 до 370°С для силикатной систем) и температуру начала кристаллизации.

Проведена термообработка исходных стекол при 380°С в течение 2 ч., полученные СКМ исследованы РФА (рис.1). В СКМ на основе стекла, активированного 1 мол.% NdF₃ выделяются две кристаллические фазы: твердый раствор на основе β -PbF₂ и α -PbF₂. В соактивированных СКМ наблюдается только дна фаза – твердый раствор на основе кубического PbF₂. Общая концентрация RE в кубической кристаллической фазе рассчитана из параметра ячейки – 5.922(5) Å, и соответствует 12 ат.% (Pb_{0.88}La/Nd_{0.12}F_{2.12}) [8].

Анализ рентгенограмм стекла, активированного 1 мол.% NdF₃ при термообработке с меньшим временем выдержки (1 ч, 1,5 ч.) показал, что сначала выделяется фаза кубического

твердого раствора, затем по исчерпанию стабилизирующего фторида неодима начинает кристаллизоваться фаза ромбического фторида свинца. Таким образом, применение повышенных концентраций RE-стабилизатора позволяет избежать кристаллизации паразитной фазы.



Рис. 1. Рентгенограммы СКМ (термообработка 380°С, 2 ч.)



70,5 РОГ₂ – 20 В₂O₃ – 5 LaF₃– 0,5 NdF₃ и кристалле твердого раствора Pb_{0,9}Nd_{0,1}F_{2,1}

Объемная доля кристаллической фазы в СКМ на основе соактивированных стекол составляла более 25 об.%, что было намного больше, чем в СКМ на основе исходного стекла, легированных 1 мол.% NdF_3 (8-10 об.%) до начала выделения α -PbF₂.

Исследование спектров люминесценции стекол, СКМ и кристаллических образцов (рис. 2) показало, что для СКМ на переходе ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$ соактивированных стекол на основе расщепление наблюдается линии «0-0» межштарковского перехода, характерное для кристаллов. Тогда как для СКМ на основе стекла, активированного 1 мол.% NdF₃, расщепления не наблюдается, а только смещение и уширение линии [6].

Таким образом, было продемонстрировано, что удалось стабилизировать кубическую фазу на основе PbF₂ одновременно

двумя легирующими добавками RE и получить СКМ с одной кубической кристаллической фазой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ грант № 14-13-01074 П.

Литература

- 1. Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I. // J. Fluor. Chem. (2015)
- V. 172, pp. 22–50.
- 2. Асеев В.А., Колобкова Е.В., Москалева К.С. // Опт. и спектр. (2013) Т. 114, № 5, С. 818-823.
- 3. Петрова О.Б., Хомяков А.В. // Опт. и спектр. **(2013)** Т. 114, № 6, С. 962–966.
- 4. Петрова О. Б., Попов А. В., Шукшин В. Е., Воронько Ю. К. // *Опт. журн.*, (**2011**) Т. 78, №10, С. 30-35.
- 5. Pisarska J., Ryba-Romanowski W., Dominiak-Dzik G. // *J. Alloys* &*Comp.* (2008) V.451, pp. 223–225.
- 6. Petrova O., Sevostjanova T., Khomyakov A. // *Phys. Status Solidi A* (2018) pp. 1700446-1700451.
- 7. Петрова О.Б., Севостьянова Т.С., Хомяков А.В., Маякова М.Н. // *Опт. и спектр.* **(2017)** Т. 123, № 5, С. 734–744.
- Бучинская И.И., Федоров П.П. // Успехи химии (2004) Т. 73, №
 С. 404-434.

Abstract. Lead fluoroborate and fluorosilicate glasses codoped with Nd^{3+}/La^{3+} , Er^{3+}/Lu^{3+} and $Er^{3+}/Yb^{3+}/Lu^{3+}$ - have been synthesized. Glass-ceramics have been made by heat-treatment. In a glass-ceramic the rare-earth ions were located in fluoride crystal nanoparticles distributed in a glass. Glass-ceramics with a greater proportion of one crystalline phase than in the case of doping with one activator have been obtained.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СТЕКЛЯННЫХ МАТРИЦ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Eu-КОМПЛЕКСОВ

<u>К.И. Рунина</u>, В.А. Шмелева, А.В. Хомяков, Р.И. Аветисов, О.Б. Петрова, И.Х. Аветисов

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9.

E-mail: runinakristina@mail.ru, тел.: (495) 496-92-69

В настоящем исследовании были получены новые ГМ на основе легкоплавких фторобратных и фтороборосиликатных стеклянных матриц:

80PbF₂-20B₂O₃ (M1),

62PbF₂-26B₂O₃-12SiO₂ (M2),

55PbF₂-30B₂O₃-10SiO₂-5ZnO (M3).

и высокостабильного фтор-замещенного комплекса 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-тридекафторо-1-(1-метил-1Н-пиразол-4-ил) нонан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) европий (III) – Eu(C₆F₁₃Pyr)₃Phen по расплавной методике.

Измерения спектрально-люминесцентных характеристик проводились на спектрофлуориметре Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon) при комнатной температуре в диапазоне длин волн 390-750 нм с шагом 0,1 нм. Для количественных измерений была использована специальная кювета [1].

Исследование спектров фотолюминесценции (ФЛ) (рис. 1) и возбуждения ФЛ показало (рис.2), что в результате обменной реакции получен материал с типичным для ГМ широким гладким спектром люминесценции [2-6].

Влияние стеклянной матрицы можно проследить при корректном сравнении интенсивности спектров ФЛ различных ГМ (необходимо избежать влияния разницы в положении и оптическом качестве образца, а также погрешностей при навеске исходного люминофора при синтезе ГМ, т.к. концентрация люминофора мала – 0,1 масс.%). Для этого мы произвели

нормировку спектров по максимуму полосы люминесценции на это магнитодипольный переход в ионе Eu³⁺, его 580 нм – практически не зависит окружения интенсивность ОТ И Eu^{3^+} концентрацией только техническими определяется И особенностями съемки спектра. Таким образом, мы вводим внутренний стандарт (рис. 1).



Рис.1. Нормированные на MD-переход спектры ФЛ ГМ на основе матриц (1 – M1, 2 – M2, 3 – M3) и Eu(C₆F₁₃Pyr)₃Phen (вверху, внизу слева) при различном возбуждении.

Рис. 2. Спектр возбуждения ФЛ ГМ (M3 + Eu(C₆F₁₃Pyr)₃Phen) (внизу справа)

При возбуждении 393 нм спектр ФЛ соответствует свечению ионов Eu³⁺ в неорганическом несимметричном окружении (характерный спектр для стекол, относительно уширенные линии спектра, интенсивность электродипольного ED перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ на 612 нм больше, чем магнитодипольного MD ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ на 580 нм).

При возбуждении 370 нм на фоне широкой полосы ГМ прослеживаются полосы ионов Eu³⁺, а при возбуждении 330 нм широкая полоса с λ^{max} =500 нм становится более интенсивной и полос Eu не наблюдается. Мы связываем широкую полосу с образовавшейся гибридной структурой, скорее всего связанной с координационными связями между органическими лигандами и ионами Pb²⁺ и Zn²⁺ в объеме стекломатрицы [7-9].

матрицы Стеклянные влияют на передачу энергии люминесцирующим центрам при разных возбуждениях поразному (табл. 1): при наиболее благоприятном возбуждении 330 матрицы показывают ΓМ на основе M3 лучшую НМ интенсивность, но при 370 нм в лидеры выходит ГМ на основе матрицы М1. Спектры ФЛ при возбуждении 393 нм отличаются в области электродипольного перехода (на врезке рис. 1), что связано с большей разупорядоченностью сетки боросиликатных матриц по сравнению с чисто боратной.

Возбуждение	Матрица	λ^{\max} ,	Интенсивность,	Координаты
		HM	имп./с	цветности СІЕ,
			$\cdot 10^5$	X - Y
330 нм	M1	511	1,0	0,2711 - 0,4055
	M2	497	3,0	0,2538 - 0,3501
	M3	493	2,5	0,2192 - 0,3161
370 нм	M1	514	0,5	0,2936 - 0,4174
	M2	523	0,6	0,3360 - 0,4120
	M3	494	0,6	0,2435 - 0,3346
393 нм	M1	612	1,4	0,5300 - 0,3980
	M2	612	4,1	0,5566 - 0,3763
	M3	612	2,2	0,4896 - 0,3492

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные свойства ГМ

Работа выполнена при финансовой поддержке Базовой части Госзадания 17.1.18.0026.01 (10.4702.2017/БЧ).

Литература

1. Патент РФ № 154433. Кювета. И.Х. Аветисов, А.В. Хомяков, А.Ю. Зиновьев, А.Г. Чередниченко, Р.И. Аветисов. 30.07.2015

2. Petrova O.B., Avetisov R.I., Avetisov I.Kh., Mushkalo O.A., Khomyakov A.V., Cherednichenko A.G. // *Opt. & Spectr.* (2013) V. 114, N_{2} 6, pp. 886-889.

3. Avetisov R.I., Petrova O.B., Khomyakov A.V., Mushkalo O.A., Akkuzina A.A., Cherednichenko A.G., Avetissov I.Kh. // J. Cryst. Grow. (2014) V. 401, pp. 449-452.

4 Petrova O.B., Taydakov I.V., Anurova M.O., Akkuzina A.A., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Mozhevitina E.N., Avetissov I.Kh. // *J. Non-Cryst. Sol.* (2015) V. 429, pp. 213-218.

5. Petrova O.B., Taydakov I.V., Anurova M.O., Akkuzina A.A., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Avetissov I.Kh. // Period. Polytech. Chem. Eng. (2016) V. 60. № 3, pp. 152-156.

6. Petrova O.B., Anurova M.O., Akkuzina A.A., Saifutyarov R.R., Ermolaeva E.V., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Taydakov I.V., Avetissov I.Ch. // Optic. Mat. (2017) V. 69, pp. 141-147.

7. Najafi E., Amini M. M., Mohajerani E., Janghouri M., Razavi H., Khavasi H.// *Inorg. Chim. Acta* (2013) V. 399, pp. 119–125.

8. Marandi F., Rutvand R., Rafiee M. // *Inorg. Chim. Acta.*, (2010) V. 363, pp. 4000-4007.

9. Bushuev M.B., Vinogradova K.A., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Pervukhina N.V., Naumov D.Yu., Rakhmanova M.I., Uskov E.M., Sheludyakova L.A., Alekseev A.V., Larionov S.V. // *Inorg. Chim. Acta*, (2011) V. 371, №1, pp. 88-94.

Abstract. Fluorescent hybrid materials based on borate and borosilicate glasses and Eu-metal complexes under different excitation have been studied. It was found that the most efficient matrix is the $55PbF_2-30B_2O_3-10SiO_2-5ZnO$, and the excitation maximum is 330 nm.

СВОЙСТВА Р-ОБЛАСТЕЙ И Р-N ПЕРЕХОДОВ КРЕМНИЕВЫХ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕРМОМИГРАЦИИ

Б.М. Середин¹, В.Н. Лозовский¹, А.А. Ломов², А.Н. Заиченко¹

¹ЮРГПУ (НПИ), Новочеркасск ²ФТИАН РАН, Москва

Локальное легирование *п*-кремния методом термомиграции (ТМ) [1] обладает высокими потенциальными возможностями оптимизации характеристик матричных кремниевых фотопреобразователей (ФЭП). При этом для формирования разделительных *р-и* вертикальных переходов применяются дискретные жидкие зоны на основе алюминия. Проведенная температурно-временных оптимизация режимов стабильной миграции дискретных зон [2] в специально разработанном оборудовании [3] позволила реализовать *р-п*термическом переходы в конфигурации [4], пригодной для кремниевых матричных ФЭП (см. рис. 1).



Рис. 1. Схема матричного ФЭП. *1* – тонкий диффузионный *p*⁺-слой; *2* – разделительная *p*-область; *3* – исходная *n*-подложка; *4* – контакты

В настоящее время актуальны исследования реальной структуры термомиграционно легированного кремния и электрофизических свойств формируемых на её основе *p*-*n*-переходов.

В рамках данной работы была осуществлена структурная характеризация термомиграционных областей селективным химическим травлением кремния, рентгеновскими методами

анализа кривых дифракционного отражения (КДО) и топографии, а также вторичной ионной масс-спектрометрией (ВИМС). Электрофизические свойства *p-n* переходов исследованы *C-V* профилометрией и параметрическим анализатором вольтамперных характеристик (ВАХ).

проведения исследований Для использовались монокристаллические пластины кремния марки ЭКЭФ -1 диаметром 100 мм и толщиной (h) 500 мкм, ориентированные по плоскости (111). Ширина вертикальных областей и расстояние между ними (размер вдоль *x*) изменяли от 50 до 200 мкм и от 1 до соответственно. В качестве растворителя 10 мм кремния использован алюминий (A5N). Жидкие зоны толщиной от 20 до формировали принудительным 60 избирательным МКМ 800 – 850°С. Процесс смачиванием [3] при температуре проводили термической термомиграции 30Н В вакуумной установке [3]. Градиент температуры направлен был плоскости (111) кремниевых пластин перпендикулярно И составлял 30 - 50 К/см при температуре из диапазона 900 -1150°С. Типичная скорость миграции зоны в зависимости от температуры процесса имела значения в диапазоне 200 – 400 мкм в час. Горизонтальный *р-п*-переход формировали на глубине 0,5 мкм кратковременной диффузией бора.

Селективным химическим травлением полученных образцов установлено, что типичными структурными дефектами в них являются дислокации. На зависимости (см. рис. 2а) плотности дислокаций N_k от глубины канала (в направлении у) наблюдаются участки повышенной дефектности, которые расположены в местах погружения жидких зон в кремний (у ≈ 0) и финишной части канала (у ≈ h). Оба участка имеют протяженность, приблизительно равную толщине жидкой зоны. N_k на этих участках подготовки поверхности зависит степени OT используемого материала. Средняя часть канала – область стабильной миграции зоны. Для этой области N_k ниже, чем исходной пластине. Заметное влияние на образование дефектов оказывает плотность дислокаций N_k в исходной пластине, причем *N*_k в перекристаллизованных каналах может быть ниже или выше, чем в этой пластине. Это видно на рис. 26, где приведено

распределение *N*_k в направлении (*x*), перпендикулярном направлению миграции зоны.



Рис. 2. Распределение плотности дислокаций N_k в перекристаллизованном *p*-канале в зависимости от предварительной обработки поверхности пластины (*a*) (1 – шлифовка (F500); 2 – шлифовка (F800); 3 – шлифовка (F800) и травление в 30 – % КОН в течение 5 мин; 4 – шлифовка (F800) и травление в СР 2:9:4 в течение 1 мин; плотность дислокаций в исходной пластине $N_k = 10^2 \text{ см}^{-2}$) и плотности дислокаций в исходной пластине (б) (ширина канала 60 мкм, нуль по *x* соответствует левому краю канала). Кривые (*a*) получены послойным травлением пластины вглубь

Совершенство реальной структуры *р*-каналов исследовано с помощью КДО. КДО для фронтальной (1, 2), тыльной (3, 4) сторон образца представлены на рис. 3. Кривые (1, 3) от участков образца, расположенных между каналами. имеют ОДИН максимум, а кривые (2, 4) от границы канала – два. Угловое расстояние между максимумами для тыльной и фронтальной сторон образца составляет $\Delta 9 = 14$ и 18 угловых секунд соответственно. Оценка изменения параметра кристаллической решетки в канале дает величину в диапазоне $(2 - 3,5) \cdot 10^{-4}$. Незначительное уширение КДО (1, 3) по сравнению с исходным кристаллом кремния (5, см. рис. 3) обусловлено возможными градиентами деформаций и структурными дефектами при термообработке.

Исследования образцов с *p*-каналами с помощью рентгеновской топографии по методу Ланга в отражении 440 для AgK_{*a*1} выявили большую ширину изображения областей кремния, прилегающих к границам каналов, и бахрому изображения. Предположительно, на границе каналов возникает значительный

градиент напряжений, релаксация которых приводит к появлению дислокаций. Бахрому изображения образуют полупетли дислокаций, которые лежат в поверхностных слоях с обеих сторон образца. Их разбег от границы каналов можно грубо оценить, как две ширины канала.



Рис.3. КДО отражения от фронтальной (1, 2) и тыльной (3, 4) поверхности Si (111) подложки после создания в ней *p*-канала. 5 – КДО от исходного Si (111). Кривые 1, 2 и 3, 4 соответствуют температурам процесса термомиграции 900 °C и 1150 °C

С помощью *C-V* профилометрии исследовано распределение основной легирующей примеси (алюминия) в областях залегания вертикальных *p-n*-переходов. Определен градиент концентрации примеси, который достигает значений в диапазоне от 10^{18} до 10^{20} см⁻⁴ в зависимости от времени формирования *p*-областей.

Методом ВИМС обнаружено, что основная легирующая примесь распределена равномерно. Выявлено проявление эффекта очистки кремния от углерода и кислорода. В тоже время на границах канала фиксируется незначительный рост содержания указанных элементов.

Фотоэлектрические свойства термомиграционных вертикальных *p-n*-переходов исследовали с использованием нагрузочных ВАХ ФЭП при температуре 40 °C. В качестве примера на рис. 4 приведены ВАХ ФЭП, полученные при

падающей радиации 550 Вт/м² от вольфрамового источника света с различным числом вертикальных каналов (см. рис. 1).



Рис.4. ВАХ ФЭП. 1, 2, 3 соответствуют количеству каналов: 7; 8; 9

Таким образом, исполь-зование метода термомиграции жидких зон позволяет получать каналы достаточно высокого совершенства, пригодные для создания на их основе конструкций эффективных отличающиеся высоко-вольтных ФЭП, OT известных расположением токосъемных электродов в объеме ΦЭП батареи, пластины, упрощающем монтаж В И увеличивающих надежность преобразования энергии.

Литература

1.ЛозовскийВ.Н.,ЛунинЛ.С.,ПоповВ.П.Зоннаяперекристаллизацияградиентомтемпературыполупроводниковых материалов.М.: Металлургия,1987.232 с.

2. Расширение возможностей легирования кремния методом термомиграции. Б.М. Середин, В.В. Кузнецов, Э.Р. Рубцов, М.Б. Середина. Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXIII Междунар. науч. конф. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2017. С.85-88.

3. Оборудование для получения кремниевых структур методом термомиграции. В.Н. Лозовский, Б.М. Середин, А.С. Полухин, А.И. Солодовник. Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 2015. №5 (239). С.65-76.

4. Высоковольтный многопереходный фотоэлектрический преобразователь солнечной энергии. В.Г. Дорошенко, М.Б. Закс, В.А. Калашьян, В.Н. Лозовский, Ю.В. Скоков, О.И. Солодуха/ Гелиотехника.-1979, №4, С.14-18

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ ТУЛИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ОРТОСИЛИКАТА ИТТРИЯ

А.А. Суханов¹, <u>В.Ф. Тарасов¹</u>, Ю.Д. Заварцев^{1,2}, А.И. Загуменный¹, С.А. Кутовой^{1,2}

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Россия, 420029, Казань, Сибирский тракт, 10/7, тел. 8432720503, факс 8432725075, tarasov@kfti.knc.ru ²Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, Вавилова, 38,

В настоящее время в мире наблюдается большой интерес к информатики. проблемам квантовой Для различным практической реализации квантовых информационных систем необходима подходящая материальная база. Одними из наиболее перспективных кандидатов для квантовой памяти являются (P3) примесные редкоземельные ионы В диэлектрических кристаллах [1-2].

В данной работе методом ЭПР исследованы примесные ионы Tm³⁺ в YSO, измерена зависимость от магнитного поля двух нижних электронных спиновых уровней и время спинрешеточной и фазовой релаксации для резонансных переходов между этими уровнями. Образцы были выращены в слабо атмосфере окислительной методом Чохральского на «Кристалл-3М» установке промышленной ИЗ расплава, содержащего 0.01 и 0.001 ат. % Tm³⁺. При этом использовался изотопически чистый ²⁸Si, не обладающий собственным ядерным моментом. Измерения спектров ЭПР в стационарном режиме проводились в диапазоне частот 48 – 98 ГГц на квазиоптическом широкополосном спектрометре [3] с лампами обратной волны в источников микроволнового качестве излучения. Релаксационные измерения проводились на спектрометре ЭПР W-диапазона ELEXYS E-680 на частоте 94.168 ГГц в диапазоне температур 5 – 15 К.

На рис. 1 представлены спектры ЭПР иона тулия в YSO, записанные при разных частотах микроволнового генератора

спектометра.



Рис. 1. Спектры ЭПР иона тулия в Y_2SiO_5 , записанные при разных рабочих частотах спектрометра. Положение нулевой линии спектров по оси ординат соответствует рабочей частоте спектрометра. Линии – расчет с использованием выражения (1).

Спектры представляют две пары линий, расщепление между парами определяется величиной сверхтонкого взаимодействия. Две ЛИНИИ каждой паре принадлежат В ДВУМ магнитно неэквивалентным центрам. Нелинейная зависимость положения линий на спектрах от рабочей частоты спектрометра характерна для резонансных переходов между синглетными электронными уровнями с ненулевым расщеплением Δ в электрическом кристаллическом поле. Если величина Δ много меньше энергии следующего возбужденного электронного уровня, два нижних уровня можно считать изолированным квазидублетом, для которого главные значения g-тензора $g_x = g_y = 0$ [4]. В этом теоретического описания случае для зависимости частоты резонансных переходов от магнитного поля можно использовать простое выражение [5]

$$v = \sqrt{\Delta^2 + \left(g_z \mu_\beta B_z + A_z I_z\right)^2}.$$
 (1)

Здесь v - частота резонансного перехода, gz- z-компонента gтензора, μ_{β} - магнетон Бора, B_z – проекция внешнего магнитного парамагнитного центра, Az – поля на ось Zконстанта сверхтонкого взаимодействия, $I_z = \pm 1/2$ - значение *z*-компоненты Наилучшее описание экспериментальных ядерного спина. зависимостями, представленными теоретическими данных линиями на рис. 1 и 2, получено при следующих параметрах: $\Delta =$ 0.1 ГГц, 14.0 +50.06 \pm g_z = 0.1. $A_z = 4.5 \pm 0.1$ ГГц. Величина g_z соответствует максимально возможному значению для основного мультиплета ³H₆ иона тулия.

Измерение времени фазовой релаксации показало, что наблюдается небольшая зависимость ЭТОГО времени ОТ Для температуры. образцов, выращенных ИЗ расплава С содержанием иттербия 0.01 и 0.001 ат. %, при изменении температуры от 15 до 5 К это время изменяется от 0.5 до 1.8 мкс и от 2 до 7.5 мкс, соответственно. Время спин-решеточной релаксации Т₁ мало зависит от концентрации ионов иттербия, зависимость скорости спин-решеточной Оказалось, ЧТО релаксации от температуры хорошо описывается выражением

$$T_1^{-1} = AT + BT^n, (2)$$

где первое слагаемое определяет вклад прямого однофононного процесса релаксации, а второе –рамановский двухфононный механизм. Наилучшее описание экспериментальных данных выражением (3) получено при значениях $A = 2.35 \cdot 10^3$ (c⁻¹K⁻¹), B = $1.73 \cdot 10^{-5}$ (c⁻¹K^{-8.3}), n = 8.3 для образца 1, и $A = 2.08 \cdot 10^3$ (c⁻¹K⁻¹), B = $1.50 \cdot 10^{-5}$ (c⁻¹K^{-8.2}), n = 8.2 для образца 2. Очень необычной для P3 ионов является слабая температурная зависимость величины T_1 . В температурном диапазоне 15 - 5 К время T₁ изменяется от 9 до 95 мкс. Обычно в этом температурном интервале величина T_1 для P3 ионов изменяется на несколько порядков [6]. Короткое время T_1 при низких температурах является большим преимуществом иона Tm³⁺ в YSO для практической реализации квантовой памяти. Дело в том, что между циклами «запись-хранениесчитывание» спиновая система должна прийти в равновесное состояние. Считается, что для этого необходим промежуток времени порядка $(3-5)T_1$. Поэтому допустимая частота обращений к квантовой памяти на ионах Tm^{3+} в YSO может быть значительно более высокой, чем к памяти, реализованной на крамерсовых РЗ ионах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-12-00041).

Литература

1. H. de Riedmatten, M. Afzelius, M.U. Staudt, C. Simon and N. Gisin, Nature **456**, 773 (2008).

- 2. C.W. Thiel, T. Böttger and R.L. Cone, J. Lumin. 131, 353 (2011).
- 3. V.F. Tarasov and G.S. Shakurov, Appl. Magn. Reson. 2, 571 (1991) 4. J.S. Griffith. Phys. Rev. 132, 316 (1963).
- 5. A.A. Konovalov, D.A. Lis, K.A. Subbotin, V.F. Tarasov and E.V. Zharikov, Appl. Magn. Reson. **30**, 673 (2006).
- 6. I.N. Kurkin and K.P. Chernov, Physica 101B, 233 (1980).

Abstract. Tm^{3+} impurity ions in yttrium orthosilicate (Y2SiO5) single crystals are studied by CW and pulse EPR spectroscopy in the frequency range 50-100 GHz at helium temperateres. Position of the impurity ion in the crystal lattice and its magnetic characteristics are determined. Temperature dependences of spin-lattice and phase relaxation times are measured by pulsed EPR spectroscopy in the temperature range of 5 – 15 K. The high efficiency of the direct single-phonon spin-lattice relaxation mechanism is established. As a result, at low temperatures spin-lattice relaxation time of Tm^{3+} in Y₂SiO₅ is very short. It makes the impurity Tm³⁺ ions in Y₂SiO₅ a promising basis for the implementation of high-speed quantum memory based on rare-earth ions in dielectric crystals.

ШИРОКОПОЛОСНАЯ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНОВ Мо³⁺ В КРИСТАЛЛЕ YAG

Г.С. Шакуров¹, Г.Р. Асатрян², Л.В. Мингалиева¹, А.Г. Петросян³, К.Л. Ованесян³

¹Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, Россия, 420029, Казань, ул. Сибирский тракт 10/7, shakurov@kfti.knc.ru ²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Россия, 194021, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург. ³Институт физических исследований НАН РА, Армения. Аштарак-2

Получение высококачественных образцов кристаллов иттрий алюминиевого граната является актуальной задачей. Одним ИЗ показателей качества является содержание неконтролируемых примесей. Для кристаллов граната, выращенных в молибденовом контейнере, неконтролируемой примесью, сильно ухудшающей его свойства, является примесь молибдена. Ранее методом ЭПР (X-band) было установлено, что Мо³⁺ входит в позицию кислородного октаэдра с локальной ЭТОМ симметрией при наблюдаемые C_{3i} спектры интерпретировались как внутридублетный переход |+1/2> ↔|-1/2> в рамках модели полного спина S=3/2. Однако, оставался неизвестным энергетический интервал разделяющий основной и возбужденный уровень.

Методом высокочастотной широкополосной ЭПРспектроскопии нами изучались кристаллы граната, содержащие разные примеси. В двух образцах (YAG:Fe, YAG:Ce) были обнаружены спектры ЭПР, анализ которых позволил сделать вывод о наблюдении междублетных переходов между состояниями $|\pm 1/2 > u |\pm 3/2 >$ иона Mo³⁺, вошедшего в кристаллы как неконтролируемая примесь.

Кристаллы YAG:Fe и YAG:Ce выращивались методом вертикальной направленной кристаллизации. В качестве исходных компонент использовались высокочистые (99.99 %) оксиды Y₂O₃ и Al₂O₃. Примеси вводились в виде Fe₂O₃ и CeO₂.

Резонансные сигналы, приписываемые междублетным переходам иона Mo³⁺, наблюдались в диапазоне частот 220-300 GHz. На рис.1 представлена угловая зависимость спектров. На вставке в увеличенном масштабе показана область, где происходит антипересечение угловых зависимостей (сплошные теоретические кривые).



Рис. 1. Угловая зависимость спектров ЭПР иона Mo³⁺ в кристалле YAG. Вращение в плоскости {110}. Частота 280 GHz. Точки – эксперимент, линии расчет

Из-за больших (более 300 G) ширин линий ЭПР небольшого энергетического интервала (~ 30 G) между линиями в этих областях экспериментально обнаружить особенности в спектрах ЭПР не удалось. Наблюдалось лишь наложение линий в точках антипересечений. Однако помощь в идентификации спектров оказал тот факт, что если допустить, что угловые зависимости не разворачиваются в отмеченных областях, то их оказывался больше 180 градусов. Спектры ЭПР период измеренные в Х-диапазоне представлены на рис. 2. Необходимо отметить, что в диапазоне температур 20-300К наблюдались многочисленные линии от ионов Fe³⁺, а линии молибдена имели интенсивность. При примерно равную С НИМИ низких температурах никаких новых линий ЭПР, способных объяснить наблюдаемые резонансные переходы на высоких частотах, выявлено не было.



Рис. 2. Спектры ЭПР кристалла YAG:Fe в X-диапазоне. Ослабление а-20 db, b-40 db. Стрелкой показана линия Mo³⁺

Для описания угловых и частотно-полевых зависимостей, полученных на высоких частотах, мы использовали спингамильтониан следующего вида:

 $H=g_{\parallel}\beta B_z S_z + g_{\perp}\beta (B_x S_x + B_y S_y) + (\frac{1}{3})b_{20}[3S_z^2 - S(S+1)],$ исключив из него члены ответственные за сверхтонкое взаимодействие, поскольку в нашем эксперименте сверхтонкая структура была скрыта в ширине линии. Значения $g_{\parallel}=1.965$ и $g_{\perp}=1.958$ были измерены в ранних работах. Параметр $b_{20} = \Delta/2$ брался из измеренного экспериментального значения РНП ($\Delta=261.6$ GHz). Полученные расчетные значения представлены на рис. 1 сплошными линиями.

дополнительной проверки идентификации Для были проведены измерения на образце YAG:Се, также выращенном в ЭΠР Mo³⁺молибденовом контейнере. Линия в YAG:Се существенно меньше по интенсивности, чем в кристалле YAG:Fe, но поскольку были известны частоты и магнитные поля в которых ее нужно было искать, нам удалось ее зарегистрировать. Таким образом, на основании анализа спектров ЭПР в широкой полосе частот сделан вывод, что сигналы, наблюдаемые в кристаллах YAG, принадлежат ионам Mo^{3+} .

Abstract. Using wide-band EPR spectroscopy the crystals of yttrium aluminum garnets doped with iron and cerium ions were studied. Resonance absorption of the microwave power in the frequency range 220-300 GHz was detected in both cases. Basing on a set of experimental data it is concluded that the signals belong to the Mo³⁺ ion, which entered the crystals as an uncontrolled impurity. The zero-field splitting between Kramers doublets $|\pm 1/2>$ and $|\pm 3/2>$ (261.6±0.5 GHz) was measured by a direct method. The calculated angular and frequency-field dependences of the EPR spectra are in good agreement with experiment.

ЛАЗЕРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА,ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ КИРОПУЛОСА

Д.Т. Дзиов¹, Б.М. Синельников¹, А.В. Шестаков², И.А. Шестакова²

¹ООО НПФ «Экситон», г.Ставрополь ²АО «НИИ «Полюс» им.М.Ф.Стельмаха», г.Москва

иттрий-алюминиевого Кристаллы (YAG), граната и/или легированные ионами редкоземельных переходных металлов, которые широко используются в лазерной технике методом Чохральского обычно выращиваются В печах С индукционным нагревом ИЗ иридиевых контейнеров. B предыдущие годы опробованы и другие известные технологии кристаллов YAG, выращивания В частности методы вертикальной или горизонтальной направленной кристаллизации, которые получили широкого распространения не ДЛЯ выращивания YAG, однако, находят ограниченное применение В последнее десятилетие был достигнут на практике [1]. существенный прогресс технологии выращивания В крупногабаритных кристаллов сапфира методом Киропулоса и в настоящее время промышленно производятся крупногабаритные кристаллы сапфира высокого качества весом, превышающим 100 кг. Неоднократно делались попытки вырастить этим методом активированные кристаллы YAG, которые не были вполне успешными.

В настоящей работе исследовали ΜЫ возможность крупногабаритных кристаллов YAG выращивания методом Киропулоса использовании при модернизированной технологической установки типа Омега-2000, используемой для выращивания кристаллов сапфира [2]. Использовался тигель диаметром 250 мм с весом наплавленного сырья 30 кг. В качестве объекта исследования был выбран V:YAG, который необходим для изготовления пассивных лазерных затворов для лазеров с длиной волны 1,3...1,45 мкм и композитных лазерных элементов для твердотельных лазеров. Кристаллы V:YAG, полученные традиционным методом Чохральского практически не содержат ионы V^{3+} в необходимой тетраэдрической координации, в отличии от кристаллов, выращенных в восстановительной атмосфере, которая реализуется в используемом методе Киропулоса [3].

Был выращен кристалл, легированный ванадием, который вводился в исходную шихту в виде V2O3. Выращивание осуществлялось на затравку, ориентированную вдоль оси [111], которая является оптимальной благодаря теплофизическим YAG. Внешний выращенного свойствам ВИД кристалла изображен на рис. 1. Из-за подлипания кристалла к стенкам тигля не удалось в первых экспериментах сохранить целостность кристалла, однако, кристаллические блоки с характерными размерами 100x70x50 мм (на рисунке показана часть кристалла в виде диска диаметром 200 мм и толщиной 45 мм) были однородны, что определено при исследовании оптически качества заготовок. В частности, искажения оптического волнового фронта на длине волны 630 нм для заготовки ф6х70 мм с ориентацией [100] не превышали 1/2, что вполне соответствует требованиям, предъявляемым к лазерным элементам, а общий вес материала, пригодного для изготовления оптических изделий составлял 20 кг.



Рис. 1. Срез кристалла V:YAG

Известно, ЧТО концентрация тетраэдрически 2...2,5 раза при координированного ванадия возрастает в [4], восстановительном отжиге ЧТО авторы связывают С миграцией межузельного кислорода на поверхность кристалла и ионов, поэтому пятизарядных восстановлением МЫ также использовали вакуумный отжиг (1500-1600 °C, 30часов) для увеличения требуемых оптических центров V³⁺.

На рис. 2 приведен спектр поглощения полученного кристалла после его выращивания и после восстановительного отжига.



Рис. 2

Увеличение начальной концентрации активатора и выбор оптимильного режима термообработки позволит увеличить поглощение/концентрацию фототропных центров, хотя достигнутый уровень достаточен для изготовления пассивных лазерных затворов для малогабаритного 1,5 мкм лазера с ВКР самопреобразованием частоты на кристалле KGd(WO₄)₂:Nd.

Из полученных кристаллов была изготовлена партия пассивных затворов с различным пропусканием (рис. 3), и в излучателях с их использованием в промыщленных образцах

получены энергетические, временные и пространственные параметры, соответствующие предъявляемым требованиям.





Изготовленные затворы были успешно опробованы для получения режима модулиролванной добротности в лазерах на основе YAP:Nd и YAG:Nd, кроме того, из полученных кристаллов были изготовлены композиты состава YAG/YAG:V для изготоваления элементов микрочип лазеров. Выполненные исследования по созданию лазерных компонентов из кристаллов, Киропулоса убедительно выращенных методом показали техническую возможность применения этой технологии для выращивания крупногабаритных активированных кристаллов YAG. Экономическая целесообразность развития безыридиевых выращивания кристаллов технологий YAG не вызывает сомнений.

Литература

1. Тепло- и массоперенос при выращивании монокристаллов направленной кристаллизацией. Х.С. Багдасаров, Л. А. Горяинов. М.: ФИЗМАЛИТ.

2. патент RU 2626637

3. Л.И.Крутова, А.В.Лукин, В.А.Сандуленко. Опт.и спектр. 63, 5, 1174-1176 (1987).

4. Сандуленко А.В. Механизмы образования фототропных активаторных центров хрома и ванадия в кристаллах гранатов. Кандидитская диссертация. С.Петербург, НИТИОМ, 2008

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМА ФОРМИРОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДОВ И ДОМЕННЫХ СТРУКТУР В ГРАДИЕНТНОМ НИОБАТЕ ЛИТИЯ

В.В. Галуцкий, В.А. Никитин, Е.В. Строганова, С.А. Шмаргилов

ФГБОУ ВО « Кубанский государственный университет», 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, e-mail:122.ftf@mail.ru

В ходе данных исследований были поставлены задачи изучить возможность повышения эффективности PPLN преобразователей за счет применения градиентных нелинейнооптических сред и исследовать режимы формирования в них волноводной периодической структуры. В работе рассмотрена кристаллическая подложка ниобата лития для PPLN с градиентом состава, который задавался во время выращивания були по методу [1] и линейно изменялся с R=0,94 до R= 0,96 на длине 15 мм.

PPLN Анализ градиента влияния состава ВДОЛЬ на эффективность преобразования излучения накачки на длине волны 1,06 мкм во вторую гармонику по схеме, в которой PPLN размерами 1х1х8 мм, помещен внутрь металлического бокса, температура которого поддерживается постоянной внешним терморегулятором на уровне 30 ⁰С приводит к результатам нивелированию частично описанным В [2], a именно, преобразования эффективности температурного снижения некотором диапазоне мощностей накачки. Кроме того, при моделировании влияния температуры на процесс преобразования оптического излучения вдоль PPLN обнаружена зависимость коэффициента преобразования от направления распространения излучения накачки вдоль градиентного PPLN.

Для создания периодически поляризованной волноводной структуры в градиентном ниобате лития использовалась схема, представленная на рис. 1. Использовалось следующее оборудование: цифровой генератор Tektronix AFG3011c, осциллограф Tektronix TPS2012B и высоковольтный усилитель

Matsusada AMP-20B20. Электрический сигнал, используемый для переполяризации кристалла ниобата лития, С генератора AFG3011с подавался на высоковольтный усилитель AMP-20B20. Усиленный высоковольтный сигнал подавался на подложку из градиентного ниобата лития с нанесенным фотошаблоном в виде периодической структуры через слой электролита – раствор хлорида лития в дистилляте. Для согласования нагрузки между генератором и осциллографом между усилителем и кристаллом был установлен резистор (R1 на рис. 1) номиналом 4ГОм. Мониторинг напряжения подаваемого на исследуемый образец производился с помощью CH1 осциллографа по каналу U_{mon} на усилителе, указывающем напряжение на выходе усилителя. Для осуществления мониторинга тока протекающего в процессе переполяризации через исследуемую подложку с нанесенным фотошаблоном применялась схема гальванической развязки. Величина тока поляризации измерялась на R2 с помощью CH2 осциллографа (рис. 1).

Для подбора режимов формирования периодически поляризованного ниобата лития использовался фотошаблон с линейно увеличивающейся скважностью от 20% до 80%, нанесенный на фоторезист на поверхности пластины ниобата лития в виде серии линий, отстоящих друг от друга на расстоянии 0,25 мм и шириной каждой серии 0,5 мм (рис. 2).



Рис. 1. Схема эксперимента



Рис. 2. Вид фрагмента решетки, скважность меняется от 0,2 до 0,8 периода Т, с шагом 0,1Т

В качестве установки для литографии применялся комплекс лазерной безмасковой литографии «µPG101». После ЭТОГО производился поллинг по схеме, представленной на рис. 1. Типичные результаты поллинга В виде осциллограммы, свидетельствующей протекании 0 тока переполяризации, представлены на рис. 3. Видно, что при достижении верхнего значения напряжения, подаваемого на высоковольтный усилитель, на входе осциллографа появляется импульс тока. Также поллинг проводился и для пластин ниобата лития, вырезанных из кристаллов со сформированной в процессе вытягивания доменной структурой. В данном случае локальный поллинг приводил к исчезновению областей доменных «колец» роста, неприкрытых фоторезистом (рис. 4).



Рис. 3. Импульс приложения внешнего электрического поля



Рис. 4. Результат приложения коэрцитивного поля к пластинам ниобата лития с доменной структурой, сформированной во время ростовых процессов: (а) монодоменная пластина, (б) кольцевые домены

Для увеличения эффективности преобразования излучения в периодически поляризованном градиентном ниобате лития на кристаллическую пластину наносилась с помощью комплекса безмасковой литографии и установки термического напыления металла сеть волноводов с шириной 10 мкм. Волноводы в градиентном ниобате лития создавались методом протоннообмена. Химический ионного состав расплава, который использовался для процесса протонно-ионного обмена, состоял из бензойной кислоты - 50 %, а также смесь нитратов: KNO₃ – 26 %, NaNO₃ – 15 %, LiNO₃ – 9 %.

После этого в термоустойчивый тигель, с подсоединенной хромель-копелевой термопарой, с помощью которой контролировался температурный режим процесса, погружалась кристаллическая пластина градиентного ниобата лития с нанесенным фотошаблоном для серии волноводов.

После этого тигель нагревался с помощью омического нагревателя под управлением ПИД регулятора. Температурный режим, по которому проходил протонно-ионный обмен и отжиг:

1) Нагрев с 25 до 200 °С в течение 30 минут;

2) Поддержание заданной температурной планки в 200 °С в течение 1 часа (процесс протонно-ионного обмена);

3) Нагрев с 200 до 350 °С в течение 30 минут;

4) Поддержание заданной температурной планки в 350 °С в течение 2 часов (отжиг);

5) Контролируемое снижение температуры с 350 до 35 °С в течение 1 часа и более.

После процесса протонно-ионного обмена и отжига, кристалл, остывший до комнатной температуры в 30 °C, был извлечен из тигля и очищен ацетоном от следов расплава нитратов и бензойной кислоты. Далее с образца была удалена алюминиевая маска, методом растворения ее в 1 %-ом растворе щелочи калия KOH. Визуальное изучение, при помощи оптического микроскопа, полученных заглубленных канальных волноводов в кристалле ниобата лития подтвердило наличие сформированной сети волноводных каналов в исследуемых образцах. На рис. 5 подсвеченный торец кристалла с получившимися показан волноводами (волноводы на рисунках показаны стрелками).



Рис. 5. Подсвеченный торец кристалла с получившимися волноводами

Для усиления эффекта заглубления и увеличения диаметра волноводов был проведен дополнительный отжиг на воздухе, без

смеси бензойной кислоты и нитратов. План проведения дополнительного отжига состоял в следующем:

1) Нагрев с 25 до 300 °С в течение 1 часа;

2) Поддержание заданной температурной планки в 300 °С в течение 5 часов (процесс дополнительного отжига);

3) Контролируемое снижение температуры с 300 до 25 °С в течение 1 часа и более.

На рис. 6 показан торец кристалла с волноводом, после проведения дополнительного отжига на воздухе. Представленное изображение, как уже отмечалось ранее, наблюдаемое в окуляр оптического микроскопа, а волновод на рисунке показан стрелкой.



Рис. 6. Торец кристалла с волноводами после дополнительного отжига на воздухе

В результате дополнительного отжига удалось произвести равномерное заглубление волновода в подложку, вырезанную из градиентного кристалла. Также, дополнительный отжиг по описанному режиму формирования приводил к увеличению диаметра волноводов, форма волноводов после проведенного отжига также становилась более округлой (рис.6).

Таким образом, предложенные режимы формирования оптических волноводов и доменных структур применимы к пластинам ниобата лития, вырезанным из градиентного ниобата лития.

Литература

1. Galutskiy V.V., Stroganova E.V., Vatlina M.I. Journal of Crystal Growth. - 2009. - v.311. - p.1190-1194.

2. Галуцкий В.В., Строганова Е.В., Шмаргилов С.А., Яковенко Н.А. Квантовая электроника, 2014, Выпуск 1, С.30-33.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК И НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА

Е.В. Попова, А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, Л.Ю. Леонова

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Россия, 39406, г. Воронеж, Университетская площадь, 1. elina.vacheslavovna@gmail.com

титана (TiO₂), благодаря своим уникальным Диоксид свойствам широко применяется во многих областях науки и техники. При этом активно разрабатываются способы получения устройств на основе этого вещества в виде тонких плёнок и ИХ легирования, наночастиц, a также приемы которые применяются, частности, В устройств В различных Для фотовольтаики. наноструктурированных плёнок И наночастиц TiO₂ остаются не решенными окончательно многие вопросы их оптических свойств. Поэтому целью работы являлось установление закономерностей спектральных наноструктурированных пленок диоксида титана сложного фазового состава и наночастиц рутила.

исследования Проведенные тонкопленочного диоксида титана разного смешанного фазового состава однофазного анатаза, двухфазного рутила-брукита, трех фазного анатазарутила-брукита синтезированного методом высокочастотного реактивного магнетронного распыления в разных газовых средах. С помощью методики учета отдельных фаз В спектрах поглощения, предположении аддитивного процентного В содержания каждой кристаллической фазы, вследствие Для спектрального общего спектра. вычитания вклада ИЗ пленок разного фазового состава определены смешанных спектры фундаментального поглощения каждой кристаллической модификации в соответствии с структурным составом для каждого типа пленок. Для всех составляющих определенны края Для синтезированных образцов, оптических переходов. содержащих в своем составе брукит, определены спектральные зависимости для межзонных непрямых разрешенных и прямых

разрешенных переходов с значениями энергий края поглощения 1.9 и 3.7 эВ, соответственно. Исследование зависимости влияния условий синтеза для получения пленок рутила методом ВЧМР при использовании атмосферы воздуха не выявило значительного спектрального влияния азота, которое выражается в виде красного смещения полос поглощения при других способах синтеза.

Исследованы спектры оптического поглощения ансамблей диоксида размером 2.0 - 3.5нанокристаллов титана HM. полученных механическим дроблением микрокристаллического порошка рутила, с последующим фракционированием его водной взвеси и стабилизации отбираемых наиболее легких фракций в желатиновой матрице. Из анализа картин электронной ансамблей дифракции установлено формирование нанокристаллов рутила. Найден размерный эффект в спектрах фактора эффективности поглощения нанокристаллов рутила со средними диаметрами 3.5-2.0 нм, значение которого составило 0.2-0.5 эВ соответственно.

Проведены спектральные исследования нанокристаллических плёнок диоксида титана с осажденными сульфида Показано, квантовыми точками кадмия. что совокупность спектров оптического поглощения И люминесценции этих объектов даёт возможность установить отсутствие разделения носителей заряда. наличие ИЛИ возникающих при фотовозбуждении исследуемых образцов, что контроля работы устройств фотовольтаики для важно В гетероструктуре TiO₂/KTCdS, полученной катализаторов. путём нанесения предварительно синтезированных квантовых точек CdS на поверхность плёнки TiO₂, после фотонной световыми потоками в диапазоне 0.2-1.2 обработки мкмс плотностью 230 Дж/см² в течение нескольких секунд при фотовозбуждении происходит разделение неравновесных носителей заряда.

Abstract. Determination of spectral regularities of nanostructured titania films and rutile nanoparticles.

СПЕКТРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПОЛЯРИТОНОВ ПЛЕНОК Al_xGa_{1-x}N:Si

Н.Н. Новикова¹, В.А. Яковлев¹, <u>С.А. Климин¹</u>, Т.В. Малин², К.С. Журавлёв², А.М. Гилинский²

¹Институт спектроскопии РАН, Россия, 142190 Троицк, Москва, Россия.

²Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия.

Твердые растворы AlGaN находят широкое применение в фотодетекторах, светоизлучающих приборах, транзисторах. Открытие широкополосной сверхлюминесценции в диапазоне возбуждении 1.72 2.7 eV при низкоэнергетическими обусловленной электронными пучками И оптическими переходами через уровни дефектов в сильно легированных донорами слоях Al_xGa_{1-x}N [1], возобновило к ним интерес как к перспективным источникам света и перестраиваемым лазерам.

слои Эпитаксиальные твердых растворов $Al_xGa_{1-x}N$ толщиной 1.2 мкм выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке Рибер-32 с применением аммиака в качестве источника активного азота на подложках (0001)сапфира. В качестве буферного слоя на подложках сапфира буферный формировался слой AlN толщиной ~300нм. Температура роста слоев, зависимости состава, OT В варьировалась в диапазоне от 780°С для слоя бинарного GaN до 940°С для бинарного AlN. Задаваемый при росте слоёв поток аммиака также изменялся от 10 sccm (AlN) до 200 sccm (GaN). Структуры $Al_xGa_{1-x}N$ п-типа легировались кремнием С использованием силана в качестве источника Si. Используемый для легирования образцов всех слоёв серии фиксированный поток силана был равен f = 0.021 sccm. Электрофизические свойства исследуемых посредством слоёв определялись измерений эффекта Холла.

Спектры отражения при комнатной температуре были измерены при помощи фурье-спектрометра BRUKER IFS66 v/s. Из них с помощью дисперсионного анализа получены параметры

оптических фононов. Для этого экспериментальный спектр сравнивался с расчетом, использующим формулы Френеля для отражения от многослойной структуры. Минимизация разницы этих спектров позволила получить параметры слоев (толщины, а также частоты и затухания оптических фононов и плазмонов). Наблюдалась сильная зависимость плазменной частоты пленки от концентрации *x* [2]. Анализ параметров показал, что в таких структурах могут наблюдаться поверхностные поляритоны (ПП) [3] при измерении спектров нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Спектры ПП (спектры НПВО) в средней ИК области (300-4000 см⁻¹) с разрешением 4 см⁻¹ в *p*-поляризованном свете измерялись в геометрии Отто [4] с использованием призмы KRS-5 при изменении угла падения света от 20 до 45 градусов и представлены на рис.1. Вакуумный зазор между призмой и образцом изменялся сменой лавсановых прокладок необходимой толщины.

Спектры НПВО для AlN и GaN сильно отличаются друг от друга. Такое отличие мы связываем с большой разницей в их проводимости. Образец AlN является изолятором, в то время как в GaN концентрация носителей составляет $n = 1.1*10^{20}$. Поверхностная волна в первом случае проникает глубоко внутрь и хорошо чувствует сапфировую подложку. В спектре в этом случае наблюдается значительное число пиков, обусловленных граничными условиями для трех сред. Во втором случае большое носителей приводит быстрому затуханию количество К глубоко поверхностной волны И экранизации лежащих возбуждений. В спектре НПВО для образца GaN наблюдаются только два пика.

При изменении угла падения излучения пики в области 700 -800 см⁻¹ смещаются в согласии с кривыми дисперсии поверхностных поляритонов, рассчитанными с использованием параметров слоев, полученных из спектров отражения образцов.

Таким образом, впервые наблюдались спектры ПП в образцах пленок AlN и GaN, легированных кремнием. Экспериментально подтверждено присутствие носителей в пленке GaN и их отсутствие в AlN.


Wavenumber, cm⁻¹



Рис. 1. Спектры НПВО для трех видов образцов при трех углах падения в призме 24⁰, 30⁰, 36⁰: a)- AlN, b)-Al_{0.47}Ga_{0.53}N, c)-GaN

Работа поддержана Программой Президиума РАН I.7 «Современные проблемы фотоники, зондирования неоднородных сред и материалов».

Литература

1. P. A. Bokhan, P. P. Gugin, Dm. E. Zakrevsky, K. S. Zhuravlev, T. V. Malin, I. V. Osinnykh, V. I. Solomonov and A. V. Spirina. J. Appl. Phys., **116** (2014) 113103.

2. В.А. Яковлев, С.А. Климин, Т.В. Малин, К.С. Журавлёв, А.М. Гилинский. Материалы XXIII международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 17-23 сентября 2017 г., Тезисы докладов, стр. 345.

3. Surface Polaritons. Electromagnetic Waves at Surfaces and Interfaces, ed. by V.M. Agranovich and D. L. Mills,North-Holland Publ., Amsterdam, 11, (1982).

4. A. Otto, Zs. Phys. **216**, 398 (1968)

ШИРОКОДИАПАЗОННАЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛА Sr_{0.7}La_{0.3}Mg_{0.3}Al_{11.7}O₁₉:Pr

C.A. Климин¹, К.Н. Болдырев¹, Р. Loiseau²

¹Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва, ²PSL Research University, Chimie ParisTech, Paris 75005, France

Твердотельные лазерные видимой источники света В области требуются для широкого практических круга применений (связь, локация, биомедицина, и т.д.). В качестве используют элемента таких лазерах часто активного В Pr^{3+} Среди них ион очень редкоземельные (РЗ) элементы. привлекателен, так как схема его уровней позволяет получить многочисленные переходы в спектральном диапазоне 400 - 800 нм (рис. 1).



Рис. 1. Схема энергетических уровней оина Pr³⁺ [1]. Стрелки показывают возможные переходы в поглощении (направлены вверх) и люминесценции (вниз). Близкорасположенные стрелки показывают возможные каналы кросс-релаксации

К настоящему времени исследованы генерационные свойства большого количества легированных празеодимом

кристаллических матриц, среди которых удовлетворительные результаты были получены для гексаалюмината SrAl₁₂O₁₉:Pr. Одним из недостатков данной матрицы является присутствие дефектов, являющихся следствием неконгруэнтности расплава, используемого при росте кристалла методом Чохральского. химического приводит Модификация состава расплава улучшению оптического качества кристалла: кристалле В $Sr_{0.7}La_{0.3}Mg_{0.3}Al_{11.7}O_{19}$:Pr (ASL:Pr) достигается конгруэнтное также хорошими Этот кристалл плавление. обладает генерационными характеристиками [2]. Целью данной работы было исследование спектров пропускания и люминесценции празеодима в широкой спектральной и температурной областях с целью получения информации об энергетическом спектре иона Pr³⁺ и о симметрии активного РЗ центра.

Монокристалл ASL:Pr 2at% был выращен в лаборатории химии твердого Высшей школы химии Парижа методом Чохральского. Спектроскопические исследования были IFS125HR, фурье-спектрометре проведены Bruker на оборудованном оптическим базе криостатом на криорефрижератора **PT403** CRYOMECH И самодельной приставкой измерения люминесценции, ДЛЯ которая возбуждалась лазерным диодом с длиной волны 450 нм.

Измеренные широком диапазоне температур В (OT комнатной до гелиевой) спектры пропускания позволили построить схему энергетических уровней ионов празеодима в матрице ASL (табл. 1). В частности, энергии уровней основного мультиплета ³Н₄ были определены из анализа положения линий, повышении температуры при появляющихся вследствие теплового заселения возбужденных штарковских подуровней основного мультиплета (Рис. 2).

Основные особенности спектров пропускания находятся в [3] с выводами работы ПО исследованию согласии $SrAl_{12}O_{19}$: Pr и состоят гексаалюмината следующем. В 1) Поглощение в о-поляризации много интенсивнее, чем в л. 2) В целом спектры можно интерпретировать в предположении, что основная масса оптических центров празеодима находится в позиции симметрии D_{3h} (замещают стронций), однако, 3) есть

364

существенные указания на то, что реальная симметрия центров ниже (возможно, C_{3v}). Такими указаниями являются (i) слабые дополнительные линии, присутствие которых не укладывается в рамки интерпретации с симметрией D_{3h} и (ii) сложная форма линий, возникающая в случае присутствия неэквивалентных центров.

Myndrunnerod (W) Hondri Breneranne AGE. I 24170		
М	Е (см ⁻¹)	
$^{3}\text{H}_{4}$	0, 22, 175, 195, 205, 240, 380	
$^{3}\text{H}_{5}$	2167, 2290, 2379, 2492, 2507, 2611, 2730	
$^{3}F_{2}$	5221, 5242, 5265, 5285	
$^{3}F_{3}$	6443, 6532, 6632, 6683, 6774	
$^{3}F_{4}$	6947, 6971, 7007, 7081, 7092, 7116, 7187	
$^{1}G_{4}$	9657, 9722, 9747, 9891, 10004, 10104, 10379,	
	10438	
$^{1}D_{2}$	16861, 16917, 16969, 17003, 17094	
$^{3}P_{0}$	20783	
${}^{3}P_{1} + {}^{1}I_{6}$	21289, 21365, 21468, 21561	
$^{3}P_{2}$	22530, 22686	

Таблица 1. Экспериментальные энергии (Е) штарковских уровней для мультиплетов (М) иона Pr³⁺ в кристалле ASL:Pr 2at%

Причинами низкосимметричных искажений оптического центра празеодима являются (а) необходимость компенсации заряда при замещении двухвалентного иона Sr²⁺ трехвалентным ионом Pr³⁺ и (б) понижение симметрии и образование неэквивалентных центров в твердых растворах (пример можно найти в работе [4]). Спектры люминесценции кристалла ASL:Pr показаны на рис. 3. Использование фурье-спектроскопии при исследовании спектров люминесценции позволяет получать информацию в широклм спектральном диапазоне, включая видимую и ИК-области спектра.



Рис. 2. Спектры пропускания кристалла Pr:ASL при различных температурах в области межмультиплетных переходов иона Pr^{3+} : (a,b) ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}F_{3}$ в (a) π - и (b) σ -поляризованных спектрах и (c) ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{0}$, σ -поляризация. (d) схема энергетических уровней



Рис. 3. Спектры люминесценции кристалла ASL:Pr. (a,c) спектры при температурах 5 К и 300 К и (b,d) карты интенсивностей в двух спектральных диапазонах. Черные и серые линии соответствуют энергиям переходрв, вычисленным по данным табл.1, полученным из спектров пропускания

Интенсивность спектров при комнатной температуре значительно выше, чем при температуре 9 К вследствие разной возбуждения эффективности 450 нм. на длине волны использованной в данной работе. Для интерпретации спектров мы использовали данные по энергиям уровней из Табл. 1. Вычисленные частоты переходов представлены в верхней части Рис. 3. Черные штрихи с ниспадающими штриховыми линиями соответствуют излучательным переходам с нижайших уровней мультиплетов. Например, черные штрихи для перехода ${}^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}F_{3}$ соответствуют излучательным переходам только с самого нижнего уровня 16861 ст⁻¹ мультиплета $^{1}D_{2}$. Таким образом, черные штрихи соответствуют низкотемператрным спектрам, так как при низких температурах заселены только нижайшие уровни штрихи переходам мультиплетов. Серые соответствуют С возбужденных подуровней мультиплетов спектрам И при температурах, высоких соответственно. Совпадение экспериментальных линий В спектрах люминесценции С вычисленными значениями подтверждает правильность построенной схемы уровней.

Работа поддержана Программой Президиума РАН І.7 «Современные проблемы фотоники, зондирования неоднородных сред и материалов».

Литература

1. M. Fechner, F. Reichert, N.-O. Hansen, K. Petermann, and G. Huber, *Appl. Phys. B* **102**, 731–735 (2011).

2. S. Sattayaporn, P. Loiseau, G. Aka, D. Marzahl and C. Kränkel, "Crystal growth, spectroscopy and laser performances of Pr^{3+} : $Sr_{0.7}La_{0.3}Mg_{0.3}Al_{11.7}O_{19}$ (Pr: ASL)," Optics Express, **26**, 15932–15941 (2018).

3. Zandi, L. D. Merkle, J. B. Gruber, D. E. Wortman, C. A. Morrison, "Optical spectra and analysis for Pr^{3+} in $SrAl_{12}O_{19}$ ", *J. Appl. Phys.* **81**, 1047–1054 (1997).

4. M.V. Narozhnyy, S.A. Klimin, E.A. Popova, G. Dhalenne, "Evidences for non-equivalent centers in mixed chain nickelates $(Nd_xY_{1-x})_2BaNiO_5$ ", Journal of Rare Earths, **27**, 603-606, (2009).

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абаньшин Н.П.	14	Войнилович А.Г.	148
Аветисов И.Х.	319, 328	Волыхин Д.В.	65
Аветисов Р.И.	328	Воронов В.В.	117, 265
Аветисян Ю.А.	8, 12, 14	Галуцкий В.В.	232, 350
Агафонов Ю.А.	22	Галушкина А.В.	117
Акчурин Г.Г. (мл)	14	Гилинский А.М.	359
Акчурин Г.Г.	8, 14	Гончарова Л.М.	298
Алексеев А.Н.	148	Горохова Е.И.	219
Алиев А.Р.	79	Гревцева И.Г.	241, 303
Алиев З.А.	79	Григорьян Л.Р.	22
Амброзевич С.А.	251	Гудим И.А.	84
Ануфрик С. С.	61, 123	Гурин А.С.	47
Анучин С.Н.	123	Дерябин М.И.	74
Артёмов М.Ю.	99, 200	Дзиов Д.Т.	346
Арустамян Д.А.	91	Дубовицкая Н.С.	65
Арутинов Н.Э.	293	Евстигнеев В.Л.	237
Асатрян Г Р	47 342	Единач Е.В.	47
Аспанов С В	303	Еримеев Г.А.	298
Аумелов И.Р.	70	Ерина М.В.	74
Бабаев ЭА	215	Ермохин Д.А.	52
Бабуни Р А	47	Ерофеев Д.А.	84
	17	Жариков Е.В.	18, 69, 265, 280
Бадалян А.Г. Бадашов В В	4/	Жданова Н.В.	74
Балашов Б.Б.	5 17	Жигулин Л.В.	148
Баранциков А Е	308	Жмерик В.Н.	143
Барышев М Г	157	Журавлёв К.С.	359
Белаш В Ч	61	Заварцев Ю.Д.	338
Богатов Н М	22	Загуменный А.И.	338
Боллырев К Н	34 38 41 44 363	Заиченко А.Н.	332
Болотин С Н	157	Зарьков С.В.	8
	253 287	Звягин А.И.	87, 241
Болсук А С	293	Зиненко В.И.	22
Вагадора Е Л	162 308	Иванов С.В.	143
	102, 308	Иванова К.Р.	215
Важенин В.А.	99, 200	Игнатьев Б.В.	284
Валько н.г.	01	Игнатьев Ф.Н.	94
Варнавская А.В.	298	Исаев В.А.	157, 200
	274	Исхакова Л.Д.	308
расильченко А.А. Вокшин М М	<i>32</i> , <i>3</i> 0	Казакова А.Е.	91
	100, 111 224	Какагасанов М.Г.	79
Винокуров Л Л	22 4 228	Каплунов И.А.	237
ыпокуров А.А.	220	-	

Карпенко Н.И.	293	Нечаев Д.В.	143
Клименко В.А.	153	Никитин В.А.	105, 111, 215, 350
Климин С.А.	139, 359, 363	Новикова Н.Н.	139, 359
Клюев В.Г.	65	Ованесян К.Л.	342
Коваленко А.И.	22	Овчинников О.В.	87, 241, 303, 357
Коваленко М.С.	22	Онищук С.А.	206
Колесников А.И.	237	Орловская Е.О.	308
Колоколов Ф.А.	22	Орловский Ю.В.	162, 308
Кондратенко Т.С.	241, 303	Павлов И.Н.	135
Копылов Ю.Л.	3	Пащенко А.С.	246
Копытов ГФ	52, 56, 157	Перепелица А.С.	87, 241
Коршунов В М	251	Петлицкий А.Н.	148
Кравченко В Б	3	Петриев И.С.	157
Крейзо А С	232	Петров С.И.	148
Кропотов Г И	232	Петрова О.Б.	117, 319, 324, 328
Кропотов Г.И.	237 A1	Петросян А.Г.	47, 99, 342
Кузьмин 11.11.	41	Петрухин Г.Д.	168, 182
Куксенко М.Б.	232	Писарев Р.В.	44
Куплевич М.А.	215	Полевов К.А.	3
Кутовои С.А.	338	Попов А.В.	162, 308
Кучеренко И.В.	139	Попова Е.В.	357
Латышев А.Н.	35/	Попова М.Н.	18 34 44
Леонова Л.Ю.	241, 303, 357	Потапов А.П.	99, 200
Ли Л.Е.	287, 290	Примак И V	269 274
Лис Д.А.	69, 265, 280		209, 271
Лихарев Ю.В.	94		125
Личманова В.Н.	253	Расковская И.Л.	102 106
Лозовский В.Н.	332	Рахманова М.И.	192, 190
Ломов А.А.	332	Pembera E.C.	220
Лопухин К.В.	3		220
Лунин Л.С.	91, 246	Ржеуцкий Н.В.	143, 148
Лунина М.Л.	91	Ринкевичюс Б.С.	135
Луценко Е.В.	143, 148	Рогалин В.Е.	237
Мазинов А.С.	293	Родный П.А.	224
Маликов Р.Ф.	130	Романов Н.Г.	47
Малин Т.В.	359	Рунина К.И.	319, 328
Малышев В.А.	12, 130	Рыжов И.В.	130
Малышев А.В.	130	Рядун А.А.	192, 196
Маякова М.Н.	117, 319	Санина В.В.	259, 265
Мингалиева Л.В.	342	Свитенков И.Е.	148
Михрин С.Б.	219	Середин Б.М.	332
Мкртычев О.В.	121	Синельников Б.М.	346
Молчанова А.Д.	41, 44	Ситников А.В.	228
Мохамед А.А.А.	298	Скачедуб А.В.	153
Нагорный А.В.	143	Скрынников А.Ф.	215
-			

Смирнов М.С.	87, 241, 303
Соловьёв Я.А.	148
Сологуб А.С.	324
Солодуха В.А.	148
Сощин Н.П.	253
Строганова Е.В.	232, 350
Стульников А.А.	219
Субботин К.А.	18, 69, 259, 265,
	280
Судариков К.В.	232
Суханов А.А.	280, 338
Тайдаков И.В.	251, 319
Тарасов В.Ф.	280, 338
Титов А.И.	69
Тихомирова А.В.	135
Толкачев Д.М.	56
Грифанов В.А.	192
Трифонов Е.Д.	12
Туель Л.	298
Тупицын И.М.	3
Тухватулина Т.А.	224
Тучин В.В.	δ 162 208
Федоренко С.1.	102, 308
	<i>))</i> , 200
Фролов В.Ю. Уочин Р М	137
	224
Хомченко А.В.	269, 274
ЛОМЯКОВ А.В. Иоботоров С И	117, 519, 524, 528
	290
Черненко К.А.	219
	5 18 84
Чукалина Е.П.	10, 04
Шакуров Г.С.	200, 342
шевченко А.И.	293
Шерстюк А.П.	153
Шестаков А.В.	340
	340
Шмаргилов С.А. Шмецера В А	328
Шуленкова В А	148
Яблонский ГП	148
Яковенко Н.А.	105, 111
Яковлев В А	139 359
Якунин А.Н.	8, 14
<u>,</u>	,

Boutachkov P.	219
Brugioni A.	69
Kareiva A.	308
Loiseau P.	363
Mäeorg U.	308
Mercatelli L.	69
Parisi D.	69
Sani E.	69
Sildos I.	308
Stankeviciute Z.	308
Zapatero P.Á.	130

Научное издание

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Материалы XXIV Международной конференции

Публикуются в авторской редакции

Кубанский государственный университет 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.